

**INSTITUTO TECNOLOGICO DE COSTA RICA
VICERRECTORIA DE INVESTIGACION Y EXTENSION
DIRECCION DE PROYECTOS**

INFORME FINAL DE PROYECTO

**Estudio de corrosividad atmosférica en el Volcán
Turrialba.**

Código 5402 1490

Escuela de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Investigadores:

Ing. Galina Pridybailo Chekan (galia@itcr.ac.cr)

Ing. Ronald Jimenez Salas (rjimenez@itcr.ac.cr)

Dr. Juan Fernando Álvarez

Cartago, abril 2011.

Índice General

Resumen	5
Palabras clave	6
1. Introducción	7
1.1 Corrosión atmosférica	7
1.1.1 Mecanismos de corrosión atmosférica	7
1.1.2 Categorización de la agresividad de la atmosfera	15
1.1.3 Corrosión atmosférica en Costa Rica	19
1.1.4 Corrosión atmosférica ambiente volcánico	20
1.2 Objetivos	22
1.2.1 Objetivo general	22
1.2.2 Objetivos específicos	22
2. Metodología	22
3. Discusión y Resultados	25
3.1 Estudio cualitativo de diferentes materiales	25
3.2 Estudio cuantitativo de diferentes materiales	32
3.3 Estudios de velocidad de corrosión	35
3.4 Estudio del clima y pH	41
3.5 Estudio de las superficies de las probetas por medio de Microscopio Electrónico de Barrido y EDX	42
4. Conclusiones y recomendaciones.	62
5. Agradecimiento	63
6. Referencias	64

Índice de tablas

TABLA 1: Categorías de las atmósferas en función del tiempo de Humectación (TDH), y contaminación SO₂ y Cl⁻. (ISO 9223:1992)	17
TABLA 2: Categorías de la corrosividad de la atmósfera. (ISO 9223:1992)	17
TABLA 3: Categoría de corrosividad de una atmósfera para materiales metálicos en el primer año de exposición (ISO 9223:1992)	18
TABLA 4: Estimación de la corrosividad de la atmósfera por categorías a partir de sus datos ambientales (ISO 9223: 1992)	18
TABLA 5: Velocidades de corrosión (µm/año o g/m²-año) para el acero, cobre, aluminio y zinc y categoría de corrosividad en la estación de Limón	19
TABLA 6: Los datos de pérdida de masa en las probetas durante el estudio	35
TABLA 7: Velocidades de corrosión (µm/año o g/m²-año) para el acero, cobre, aluminio y zinc y categoría de corrosividad en la estación de Volcán Turrialba. Referencia la Tab.3, la Norma ISO 2923:1992	40

Índice de figuras

Figura1: Vista de volcán Turrialba. (a) Mayo 2007, (b) Enero 2008. (Foto propiedad de E,Duarte, OVSICORI-UNA)	5
Figura 2: Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.(fuente, ref1,pag)	9
Figura 3: Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión. (Fuente: ref vii, pag30)	10
Figura 4: Ciclo atmosférico del nitrógeno. (Fuente: ref vii, pag30)	14
Figura 5: Ciclo atmosférico del azufre. (Fuente: ref vii, pag30)	15
Figura 6: Cráter del Volcán Turrialba, con emanaciones de gases	21
Figura 7: Disposición de las probetas de corrosión atmosférica en condiciones “outdoor” en el volcán Turrialba. Las probetas miran hacia el cráter del volcán	23
Figura 8: Disposición de probetas de diferentes materiales para estudio cualitativo de corrosión atmosférica en el volcán Turrialba	23
Figura 9: Probetas proporcionadas por el ICE para ser estudiadas en un estudio cualitativo de corrosión atmosférica en el volcán Turrialba	24
Figura 10: Cadenas de acero galvaniza, al inicio, después de 2 y 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	25
Figura 11: Agarradera de acero con recubrimiento decorativo de cromado electrolítico antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	26
Figura 12: Caja de empotrar para tomacorriente de acero galvanizado antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	27
Figura 13: Tubos acero galvanizado con rosca en cada extremo, antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	27
Figura 14: Tapas de tomacorrientes de aluminio antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	28
Figura 15: Lámina de acero pintada en seco, después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	29
Figura 16: Circuito impreso, antes y después de 2 y 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	30
Figura 17: Piezas del ICE zincadas electrolíticamente después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	30
Figura 18: Piezas del ICE galvanizadas por inmersión, después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	31
Figura 19: Cables del ICE de aluminio, después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	31
Figura 20: Lámina de acero bajo carbono, antes y después de 2 y 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	32
Figura 21: Lámina de acero galvanizado, antes de instalación y después de 2, 8 y 12 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	33
Figura 22: Láminas de cobre, antes y después de 2 y 12 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba	34
Figura 23: Pérdida de masa del acero en el tiempo de exposición	36
Figura 24 Pérdida de masa del Cobre en el tiempo de exposición	37
Figura 25 Pérdida de masa del aluminio en el tiempo de exposición	37
Figura 26 Pérdida de masa del acero galvanizado en el tiempo de exposición	38

Figura 27: Cinética de corrosión para el acero bajo carbono, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año	38
Figura 28: Cinética de corrosión para el acero bajo carbono, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año	39
Figura 29: Cinética de corrosión para el cobre, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año	39
Figura 30: Cinética de corrosión para del hierro galvanizado, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año	40
Figura 31: Valores de humedad relativa, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio agosto 2008-junio 2009	41
Figura 32: Valores de temperatura, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio agosto 2008-junio 2009	41
Figura 33: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de acero después de 1 mes de exposición	43
Figura 34 a,b,c: Resultados de EDX de la probeta de acero después de 12 meses de exposición	45
Figura 35 a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de cobre después de 1 meses de exposición	47
Figura 36: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de cobre después de 12 meses de exposición	49
Figura 37: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Aluminio después de 1 mes de exposición	51
Figura 38 a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Aluminio después de 12 meses de exposición	53
Figura 39: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Galvanizado después de 1 mes de exposición	55
Figura 40: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Acero Inoxidable (304) después de 1 mes de exposición	58
Figura 41: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Acero Inoxidable (304) después de 12 meses de exposición	60
Foto 1 , Acero después de un mes de exposición (100x)	44
Foto 2 , acero después de un mes de exposición (2000x)	44
Foto 3 , Acero después de doce meses de exposición (100x)	46
Foto 4 , Acero después de doce meses de exposición (2000x)	46
Foto 5 , Cobre después de un mes de exposición (600x)	48
Foto 6, Cobre después de un mes de exposición (2000x)	48
Foto 7, Cobre después de doce meses de exposición (100x)	50
Foto 8, Cobre después de doce meses de exposición (600x)	50
Foto 9, Aluminio después de un mes de exposición (100x)	52
Foto 10, Aluminio después de un mes de exposición (1000x)	52
Foto 11, Aluminio después de doce meses de exposición (100x)	54
Foto12, Aluminio después de doce meses de exposición (1000x)	54
Foto 13, Acero galvanizado después de un mes de exposición (600x)	56
Foto 14, Acero galvanizado después de un mes de exposición (2000x)	56
Foto 15, Acero galvanizado después de doce meses de exposición (1000x)	57
Foto 16, Acero galvanizado después de doce meses de exposición (2000x)	57
Foto 17, Acero inoxidable después de un mes de exposición (100x)	59
Foto 18, Acero inoxidable después de un mes de exposición (2000x)	59
Foto 19, Acero inoxidable después de doce meses de exposición (100x)	61
Foto 20, Acero inoxidable después de doce meses de exposición (2000x)	61

RESUMEN

En febrero de 2008 se solicita por parte de investigadores del OVSICORI de la Universidad Nacional que la Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales del Instituto Tecnológico de Costa Rica estudie la corrosión en una zona aledaña al cráter del Volcán Turrialba, puesto que desde hace un año se ha incrementado las emanaciones en el volcán y se ha detectado efectos en la vegetación y deterioro en los materiales que se encuentran en esa zona, como se muestra en la figura 1.



(a)

(b)

Figura 1: Vista de volcán Turrialba. (a) Mayo 2007, (b) Enero 2008. (Foto propiedad de E, Duarte, OVSICORI-UNA)

Dada la experiencia que se tiene en estudios sobre este tema en proyectos anteriores, se propone un estudio de velocidad de corrosión atmosférica en dicho volcán, tanto cualitativo como cuantitativo.

Se propone el proyecto a la Vicerrectoría de Investigación y se inicia una fase previa para ubicar el lugar de estudio con apoyo del OVSICORI y con la preparación previa de una estación de corrosión atmosférica.

Se aplica la metodología de estudios de corrosión atmosférica en campo, utilizando las probetas de acero, cobre, aluminio y acero galvanizado, para el estudio cuantitativo según la norma ISO (velocidad de corrosión), y para estudios cualitativos, se colocan materiales de uso común, utilizados en el ambiente del volcán Turrialba.

Posteriormente el ICE se entera de este proyecto y suministra otros materiales utilizados por ellos para que sean expuestos en la estación de corrosión. Además se recibe apoyo del Centro de Corrosión del ICE para el análisis de contaminantes (cloruros y SO^2) y se instalan detectores de datos meteorológicos de temperatura y humedad relativa en la estación de estudio.

En este informe se incluye una introducción del mecanismo de corrosión atmosférica, en la parte introductoria de este documento, la metodología desarrollada, la discusión de los resultados obtenidos y recomendaciones basados sobre estos resultados.

PALABRAS CLAVE: corrosión atmosférica, atmosfera especial, gases volcánicos, “outdoor”.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Las pérdidas por corrosión alcanzan valores muy elevados, llegando a considerar que entre el 2% y el 4.5% del producto interno bruto (PIB) de un país se pierde por este concepto, y que más del 50% de estas pérdidas se deben a corrosión atmosférica y por ello la corrosión atmosférica es la causa más frecuente de la destrucción de los metales y aleaciones. Estos cálculos proceden de muchos estudios hechos en países no tropicales, por lo que consideramos que estos son más elevados en países tropicales, con características de elevada temperatura, elevada humedad y elevados contaminantes principales. Estos contaminantes dependen de clima y de situaciones geográficas, que puede ser cloruros, procedentes del agua del mar y compuestos de azufre y de carbono, procedentes de emanaciones industriales y también de volcanes.

1.1.1 MECANISMOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

El mecanismo de corrosión es de naturaleza electroquímica. El electrolito es una capa de humedad sobre la superficie del metal cuyo espesor varía desde capas muy delgadas (invisibles) hasta capas que mojan perceptiblemente el metal. La duración del proceso de corrosión depende sobre todo del tiempo durante el cual la capa de humedad permanece sobre la superficie metálica. Como el mecanismo de corrosión es electroquímico, su característica principal es la presencia de un proceso anódico y otro catódico, con un electrolito de resistencia óhmica determinada.

En el proceso anódico el metal se disuelve en la capa del electrolito, en la cual la concentración se eleva hasta la precipitación de un compuesto poco soluble. En el proceso catódico, bajo la capa de humedad, la mayoría de los metales expuestos a la atmósfera se corroen por el proceso de reducción de oxígeno. La resistencia óhmica entre las zonas anódica y catódica de las minúsculas pilas de corrosión que se distribuyen sobre el metal es grande cuando el espesor de la capa de humedad es pequeño.

La corrosión atmosférica puede ser clasificada en:

a) *Corrosión seca.* Se produce en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativa.

b) *Corrosión húmeda.* Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad excede de un valor crítico, frecuentemente por encima del 70%.

c) *Corrosión por mojado.* Se origina, cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de agua.

La acción conjunta de los factores de contaminación y los meteorológicos determinan la intensidad y naturaleza de los procesos corrosivos, y cuando actúan simultáneamente, aumentan sus efectos. También es importante mencionar otros factores: como las condiciones de exposición, la composición química del material metálico, estado metalúrgico (cantidad y calidad de impurezas) y las propiedades del óxido formado en la superficie, que combinados entre sí, influyen en los procesos de corrosión.

Influencia de las condiciones meteorológicas en los procesos de corrosión.

La característica atmosférica más importante, que se relaciona directamente con el proceso de corrosión, es la humedad, que es el origen del electrolito necesario en el proceso electroquímico. En la figura 2 se muestra la relación que existe entre la corrosión atmosférica y el espesor de la capa del electrolito sobre la superficie metálica. Se observa que en espesores pequeños, la corrosión no existe, pues la resistencia óhmica de la capa del electrolito sobre la superficie metálica es muy grande y la disolución del metal es difícil. Al aumentar el espesor disminuyen la resistencia de la capa del electrolito y la polarización catódica, lo que origina un aumento en la velocidad de corrosión hasta que alcanza un nivel máximo, que disminuye después con el aumento del espesor. En esta zona, la reacción catódica es determinante en el proceso de corrosión; el factor óhmico y la polarización anódica pierden importancia, pues la difusión de oxígeno en la superficie metálica, es muy lenta y por tanto determinante del proceso global. Esto nos permite comprobar la importancia del conocimiento de las causas y los factores que influyen en la formación de películas de humedad sobre la superficie metálica. La causa más importante es la humedad atmosférica y precipitaciones en forma de lluvia o niebla espesa.

Existe también la condensación de humedad, que se origina cuando la humedad relativa de la atmósfera sobrepasa el 100%. Es importante mencionar también la condensación por adsorción, la condensación capilar y la condensación química la cual es importante considerar debido a que los productos de corrosión contribuyen en estos procesos.

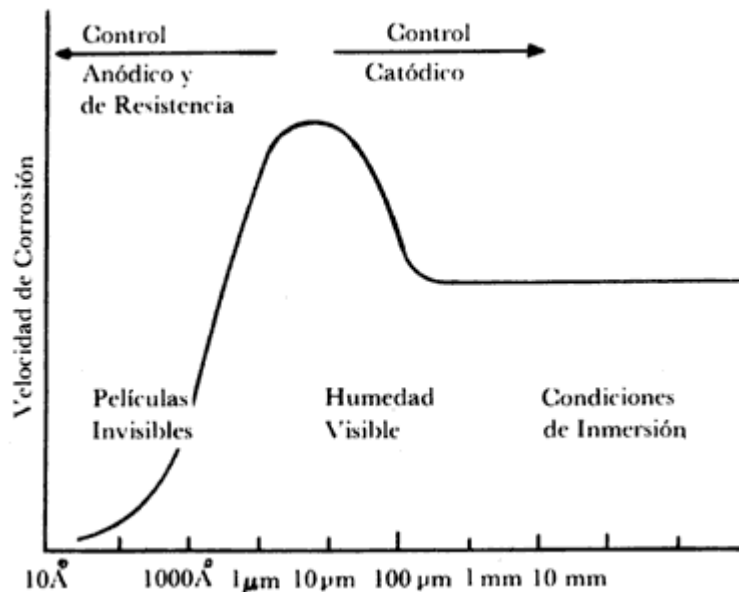


Figura 2: Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión.(fuente, refl,pag)

Influencia de la contaminación atmosférica en los procesos de corrosión

Cuando se alcanza el nivel de humedad necesario para la formación de pilas de corrosión, comienza a ser importante un segundo factor: *de contaminación atmosférica*, la cual se puede definir como "la presencia en el aire de sustancias extrañas, sean éstas gaseosas, sólidas o la combinación de ambas, en cantidad y durante un tiempo de permanencia que puede provocar efectos nocivos para la salud humana y un deterioro de los bienes de uso y del paisaje"

Los contaminantes atmosféricos de mayor importancia son: partículas suspendidas: ozono, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre. Los agentes contaminantes inorgánicos son generados por los vehículos y las industrias; los orgánicos, por los basureros. Las centrales termoeléctricas, las refinerías y las fábricas de papel contribuyen con el 85% del SO₂ en la atmósfera; los automóviles con un 95% de CO, en el caso de la ciudad de México¹. (Margarita Ocampo, "Inversión térmica y contaminación", *Información Científica y Tecnológica* 8 (115) 19-21, 1986).

PRINCIPALES CONTAMINANTES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El cloruro de sodio (NaCl) y el dióxido de sulfuro (SO₂) son los principales contaminantes corrosivos de la atmósfera. La correlación entre los niveles de

concentración de SO_2 o NaCl y la velocidad de corrosión es alta. También es importante mencionar al sulfuro de hidrógeno, que es el responsable de la corrosión de cobre y plata, los compuestos nitrogenados que en solución incrementan la humedad en la superficie de los metales, las partículas inertes (silicio) y las partículas absorbentes (carbón de leña).

En la figura 3 se puede observar el efecto sinérgico al existir SO_2 y humedad relativa sobre la superficie.

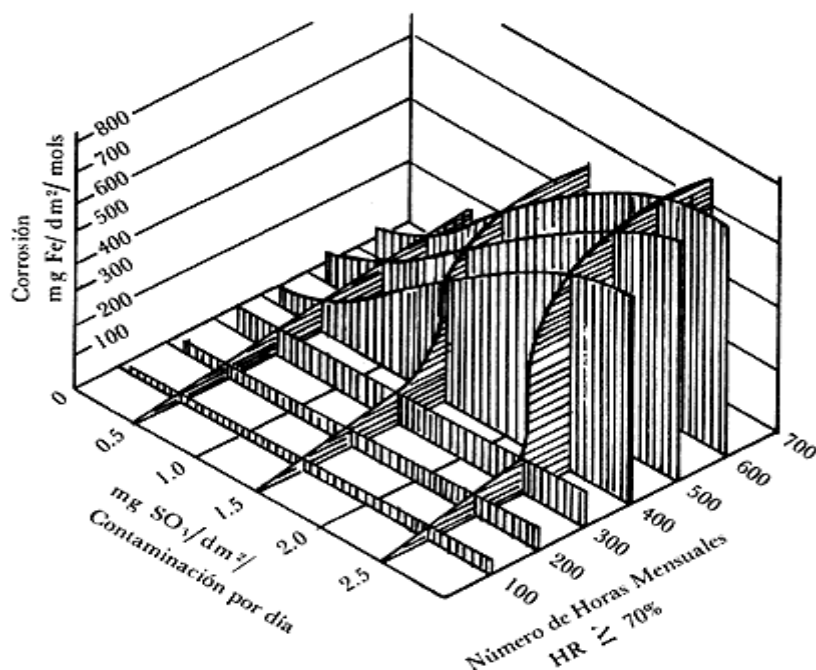


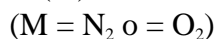
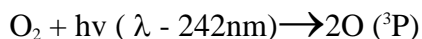
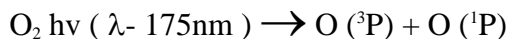
Figura 3: Influencia del espesor de la película de humedad condensada sobre la superficie metálica en la velocidad de corrosión. (Fuente: ref vii, pag30)

Entre todos estos contaminantes, el SO_2 tiene una importancia especial en los procesos de corrosión atmosférica, a causa de su incidencia directa en la velocidad de corrosión de los metales expuestos a la atmósfera. Los metales no ferrosos consumen SO_2 en las reacciones de corrosión, y sus productos principales son los sulfatos metálicos, mientras que en la oxidación del hierro y del acero los sulfatos ferrosos son hidrolizados formando óxidos y generando ácido sulfúrico. Una característica importante del SO_2 es que es más soluble que el oxígeno, lo cual origina que cuando se producen concentraciones muy bajas en la atmósfera pueden obtenerse películas de humedad sobre la superficie metálica con altas concentraciones de SO_2 , lo cual ocasiona el deterioro de la misma.

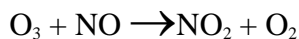
CICLO ATMOSFÉRICO DEL AZUFRE Y EL NITRÓGENO

La formación de radicales libres es la causa principal de las oxidaciones en la atmósfera. Estas especies químicas tienen un electrón no apareado en la capa exterior y esto les da afinidad para adicionar un segundo electrón, el que las hace actuar como oxidantes

poderosos en las pequeñas concentraciones en que se encuentran. De todos los radicales libres presentes en la atmósfera, el hidroxilo parece ser el de mayor incidencia. Este se inicia con la fotólisis del ozono. En la atmósfera superior; el ozono se forma principalmente por acción de la radiación solar sobre el oxígeno molecular:



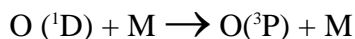
En la atmósfera inferior, los procesos productores de ozono implican la absorción de radiaciones solares por el dióxido de nitrógeno:



Cuando el ozono absorbe un fotón en las proximidades del ultravioleta, con una longitud de onda menor a 315 nm, se produce un átomo de oxígeno eléctricamente excitado:

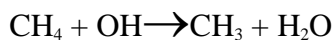
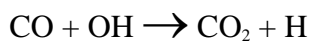


La transición $\text{O } (^1\text{D}) \longrightarrow \text{O } (^3\text{P})$ no es fácil y el átomo de oxígeno excitado, $\text{O } (^1\text{D})$, tiene tiempo de vida relativamente largo, unos 110 s. En las capas más bajas de la atmósfera puede dar lugar a dos reacciones:



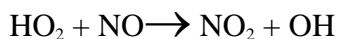
Esta segunda reacción es la fuente principal de radicales hidroxilo en la tropósfera.

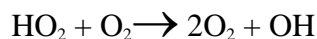
Los radicales de hidroxilo frecuentemente reaccionan con monóxido de carbono o metano, según las siguientes reacciones:



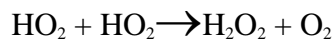
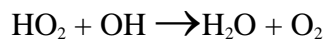
los radicales hidrógeno y metil formados se combinan rápidamente con oxígeno molecular formando radicales hidroperoxil (HO_2) y metilperoxil (CH_3O_2).

El radical hidroperoxil puede regenerar OH





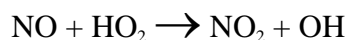
aunque también puede llegar a la formación de agua y peróxido de hidrógeno que son arrastrados por la lluvia:



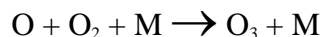
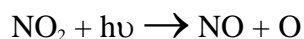
La química del radical hidroperoxil es mucho más compleja y parece ser que por oxidación conduce a la producción de monóxido de carbono, CO.

Ciclo atmosférico del nitrógeno

Los principales compuestos de nitrógeno presentes en la atmósfera son las formas oxidadas NO, NO₂ y HNO₃, que están relacionadas químicamente entre sí por una serie de reacciones cíclicas. La fuente principal de óxido de nitrógeno atmosférico es la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno del aire empleado en procesos de combustión a temperaturas elevadas, el cual es oxidado rápidamente a dióxido, principalmente en presencia de iones hidroperoxil:

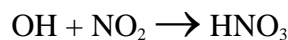


Esta reacción no sólo regenera el radical hidroxilo a partir del hidroperoxil, sino que también conduce a la formación de ozono:

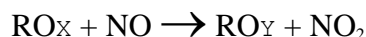


El NO reacciona también con el ozono para formar NO₂, y así como el CO produce una disminución del radical OH, el NO ocasiona un aumento de este radical con la correspondiente potenciación de la acción oxidante del medio.

Las mediciones de las especies oxidadas del nitrógeno NO, NO₂ y HNO₃ indican que la distribución troposférica de las mismas no es afectada fuertemente por focos urbanos, como sucede con el CO. La razón de esta aparente diferencia es la velocidad relativamente rápida a la cual los óxidos de nitrógeno son eliminados a la atmósfera. Después de la emisión a la atmósfera, el NO pasa rápidamente a NO₂, según las reacciones descritas. El NO₂ reacciona con el radical OH y forma HNO₃, el cual es altamente soluble y se elimina fácilmente con la lluvia.

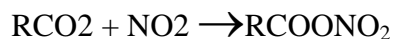


Cuando no hay hidrocarburos en la atmósfera, el ozono reacciona con el NO para formar NO₂ y las cantidades de O₃ no son significativas. Sin embargo, en presencia de radicales orgánicos oxigenados y minerales, el NO se oxida rápidamente a NO₂:



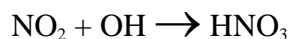
por lo que el ozono se acumula en el ambiente atmosférico. Los productos de la reacción forman una mezcla compleja de sustancias, en la cual el ozono se encuentra en gran abundancia.

Por reacción del dióxido de nitrógeno con radicales acilperoxil se pueden formar cantidades menos importantes de sustancias como el nitrato de peroxiacetil (PAN):

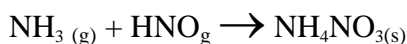


Un producto que se ha podido identificar en cámaras de smog y que se ha caracterizado como muy estable es el perácido nítrico (HO_2NO_2).

Se puede decir que el ácido nítrico se forma en la atmósfera por oxidación del dióxido de nitrógeno, principalmente por reacción con el radical hidroxilo:



La presión de vapor del ácido nítrico es alta, de manera que no se condensa en cantidades apreciables y permanece en fase gaseosa. La reacción con el amoníaco produce la formación de nitrato de amonio sólido, a humedades relativas del orden de 62%, dando lugar a la formación de aerosoles:



El equilibrio de esta reacción, que depende de la temperatura constituye el proceso de conversión de gas a partículas por la formación de aerosol de nitrato.

En la figura 4, se muestra el ciclo atmosférico del nitrógeno.

Ciclo atmosférico del azufre

El hecho de que la presencia de compuestos de azufre reduzca la calidad del aire y aumente la acidez del agua de lluvia ha provocado un aumento del interés en el conocimiento del ciclo atmosférico del azufre, y aun cuando la química atmosférica de este elemento es complicada y no se conoce a fondo, sí se ha logrado identificar la mayor parte de los compuestos correspondientes.

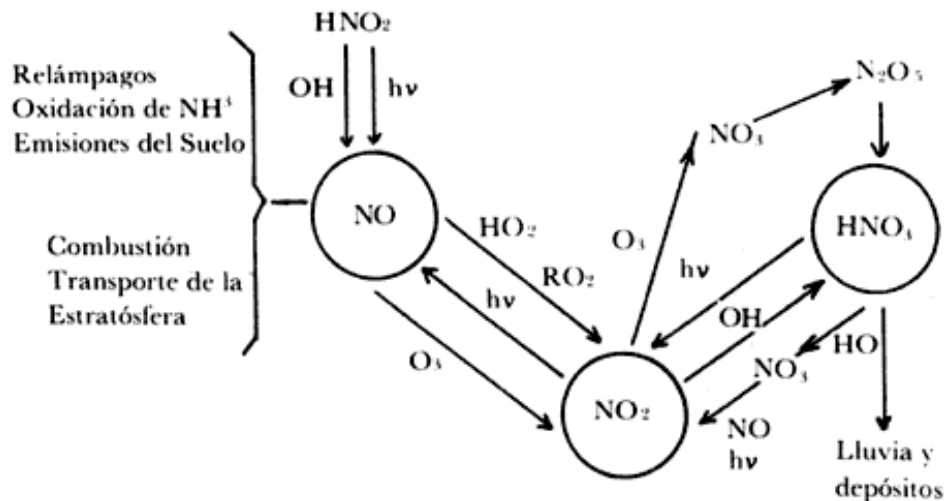
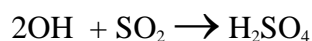


Figura 4: Ciclo atmosférico del nitrógeno. (Fuente: ref vii, pag30)

El principal compuesto de azufre presente en la atmósfera es el dióxido, el cual puede ser introducido directamente a partir de los procesos de combustión de combustibles fósiles o puede provenir de la oxidación de las formas reducidas del azufre, procedentes principalmente de procesos biogénicos (CS₂, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, H₂S, etc.). El proceso final es la conversión de SO₂ en ácido sulfúrico y la incorporación de este ácido a las gotas de niebla y a los aerosoles.

Esta oxidación puede ser iniciada por la reacción en fase gaseosa del dióxido de azufre con el radical hidróxilo, por las reacciones en fase líquida en las gotas de niebla, que incluyen el dióxido de azufre disuelto y agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno o el ozono, o por reacciones en las superficies sólidas de los aerosoles. La separación de los aerosoles y gotas de niebla que contienen H₂SO₄ en forma de precipitaciones devuelve el azufre a la superficie de la Tierra y cierra el ciclo del azufre atmosférico, el cual se muestra en la figura 5.

La reacción más importante de oxidación en fase gaseosa del SO₂ atmosférico es la de este producto con radicales libres como el hidroxilo, el hidroperoxilo y el metilperoxilo. Parece ser que, entre todos estos radicales, el hidróxilo es el principal responsable de esta oxidación:



El ácido formado tiene una presión de vapor baja y se condensa fácilmente en presencia de H₂O. De la misma manera que el ácido nítrico, también el ácido sulfúrico puede dar

lugar a un proceso de transformación de gas a partículas sólidas por reacción, principalmente, con el amoníaco presente en la atmósfera:

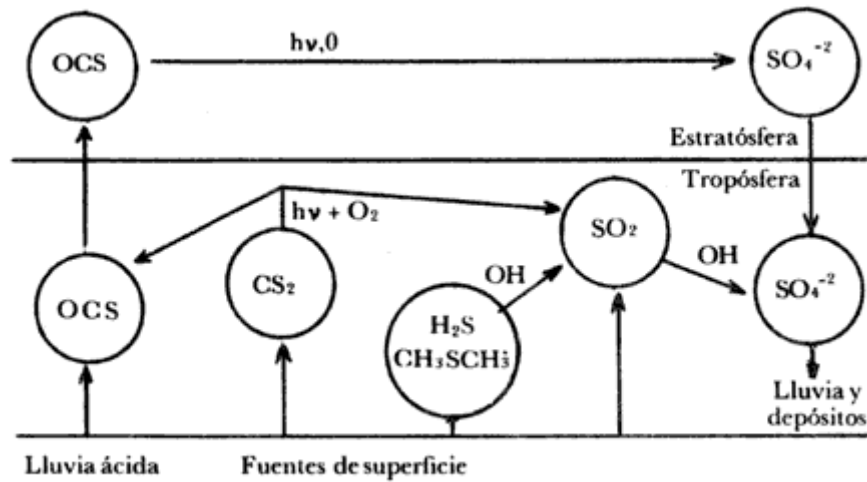
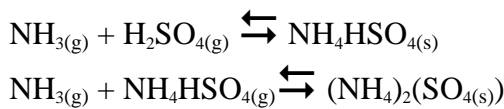


Figura 5: Ciclo atmosférico del azufre. (Fuente: ref vii, pag30)



La composición química del aerosol se caracteriza por las fracciones molares de los componentes $NH_4 HSO_4$ y $(NH_4)_2SO_4$, que se pueden calcular si se conocen las concentraciones iniciales en fase gaseosa de los compuestos NH_3 y H_2SO_4 .

LLUVIA ÁCIDA

La oxidación del dióxido de azufre y la incorporación de ácido sulfúrico en las gotas de niebla pueden aumentar la acidez de las precipitaciones de la misma forma en que lo hacen la oxidación y la separación de los óxidos de nitrógeno, de manera que las regiones con altos niveles de óxidos de azufre y de nitrógeno tienen con cierta frecuencia lluvias ácidas.

La lluvia normal, no contaminada, tiene un pH de aproximadamente 5.6, acidez debida a la presencia de ácido carbónico, formado en la atmósfera por combinación del bióxido de carbono y el agua.

La lluvia ácida se caracteriza por un pH inferior a 5.6 y contiene pequeñas pero significativas cantidades de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

En definitiva, se puede decir que las deposiciones atmosféricas sobre la superficie terrestre se pueden producir en forma de gas, partículas, aerosoles y precipitaciones. Sus efectos sobre el ecosistema terrestre son muy importantes, y uno de los más agresivos es el de la corrosión de los metales.

1.1.2 CATEGORIZACIÓN DE LA AGRESIVIDAD DE LA ATMÓSFERA

Datos de contaminación, meteorológicos y de corrosión

Para poder determinar la corrosividad de una atmósfera es necesario relacionar entre sí todos los factores que la afectan, y muy especialmente aquellos que han demostrado tener una especial influencia en el proceso de corrosión: tiempo de humectación de la superficie metálica y cantidad de contaminantes —causantes de corrosión— que pueden depositarse en la superficie metálica.

Es de gran utilidad para la interpretación de los datos establecer la siguiente terminología:

Agresividad de la atmósfera. Es el potencial de la atmósfera para provocar corrosión en metales o aleaciones. Se puede medir con base en los siguientes parámetros ambientales: humedad, temperatura y contaminación.

Corrosividad de la atmósfera. Habilidad de la atmósfera para provocar corrosión en un sistema dado.

Tiempo de humectación. Periodo durante el cual una superficie metálica está cubierta por una película de electrolito (incluso adsorbida) que estimula significativamente la corrosión atmosférica. Se considera en el presente proyecto las horas en las cuales se tiene una humedad relativa mayor igual a 80% y una temperatura superior a 0°C.

Tipo de localización. Condiciones de exposición típicas definidas convencionalmente a partir de un componente o estructura: espacio cerrado, bajo techo, aire libre, etcétera.

Caracterización de la atmósfera en relación con su agresividad. Para propósitos prácticos, se consideran como factores clave de la corrosión producida por la atmósfera los siguientes: tiempo de humectación, niveles de SO₂ y Cl⁻. Sin embargo, existe otro tipo de contaminantes que pueden ejercer un efecto agresivo: NO_x, humos en zonas industriales, CaCl₂ y MgCl₂ en las regiones marítimas, y hay que tomar también en cuenta la presencia de contaminantes específicos de un determinado microclima como es el caso de otros compuestos de azufre en zonas volcánicas. Estos tipos de contaminación no se toman en cuenta como criterio de clasificación.

Clasificación del tiempo de humectación. Tiempo de humectación depende, como se ha visto, de la zona macro climática y del tipo de localización. En la tabla 1, se muestra la clasificación de la corrosividad según el tiempo de humectación.

Clasificación de las categorías de contaminación. Las categorías que se proponen se emplean para medir la contaminación de la atmósfera por SO₂ y por cloruros. Estos dos tipos de contaminantes son representativos de atmósferas como la rural, la urbana, la industrial y la marina. Los otros tipos de contaminantes se consideran añadidos (por ejemplo, NO_x en atmósferas urbanas e industriales). La clasificación de la contaminación debida al SO₂ y cloruros para atmósferas exteriores estándar también se presenta en la tabla 1.

La probabilidad de corrosión es mayor en superficies donde puede depositarse suciedad.

Categorías de la corrosividad de la atmósfera. Para efectos prácticos, la corrosividad de la atmósfera se divide en cinco categorías, que se presentan en la tabla 2.

TABLA 1

Categorías de las atmósferas en función del tiempo de humectación (TDH), y contaminación SO₂ y Cl. (ISO 9223:1992).

Categoría	Tiempos de humectación (TDH), horas/año	Contenido en SO ₂ , mgSO ₂ /m ² .día	Contenido en cloruros, mgCl/m ² .día
1	< 10	≤ 10	≤ 3
2	10-250	10-35	3-60
3	250-2500	35-80	60-300
4	2500-5500	80-200	300-1500
5	> 5500		

TABLA 2

Categorías de la corrosividad de la atmósfera. (ISO 9223:1992).

Categoría de Corrosividad	Agresividad
C1	Muy baja
C2	Baja
C3	Media
C4	Alta
C5	Muy alta

Determinación de las categorías de corrosividad para las mediciones de velocidad de corrosión en probetas metálicas. En la tabla 3 se presentan los valores numéricos correspondientes a la velocidad de corrosión del primer año de exposición para cada una de las categorías propuestas para el acero, zinc, cobre y aluminio.

Determinación de la categoría de corrosividad de una atmósfera a partir de datos del medio ambiente. Las diferentes categorías de corrosividad se establecen de acuerdo con los efectos progresivos de la contaminación y el tiempo de humectación. A medida que

aumenta la agresividad de la atmósfera, aumenta, por lo general, la velocidad de corrosión de los metales. En la tabla 4 se presenta dicha clasificación.

TABLA 3

Categoría de corrosividad de una atmósfera para materiales metálicos en el primer año de exposición (ISO 9223:1992).

Categoría de corrosividad	Unidades	Acero	Zinc	Cobre	Aluminio
C1	g/m ² /año	≤ 10	≤ 0,7	≤ 0,9	desp.
	µm/año	≤ 1,3	≤ 0,1	≤ 0,1	-
C2	g/m ² /año	10-200	0,7-5	0,9-5	≤ 0,6
	µm/año	1,3-25	0,1-0,7	0,1-0,6	-
C3	g/m ² /año	200-400	5-15	5-12	0,6-2
	µm/año	25-50	0,7-2,1	0,6-1,3	-
C4	g/m ² /año	400-650	15-30	12-25	2-5
	µm/año	50-80	2,1-4,2	1,3-2,8	-
C5	g/m ² /año	650-1500	30-60	25-50	5-10
	µm/año	80-200	4,2-8,4	2,8-5,6	-

TABLA 4

Estimación de la corrosividad de la atmósfera por categorías a partir de sus datos ambientales (ISO 9223: 1992).

	TDH, <10h/año mg Cl/m ² .d			TDH, 10-250h/año mg Cl/m ² .d			TDH, 250-2500h/año mg Cl/m ² .d			TDH, 2500-5500h/año mg Cl/m ² .d			TDH, >5500h/año mg Cl/m ² .d		
	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500	<60	60-300	300-1500
Acero al carbono															
<35 mgSO ₂ /m ² .d.	C1	C1	C1-C2	C1	C2	C3-C4	C2-C3	C3-C4	C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80 "	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C3-C4	C4-C5	C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200 "	C1-C2	C1-C2	C2	C2	C3	C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5
Zinc y cobre															
<35 mgSO ₂ /m ² .d.	C1	C1	C1	C1	C1-C2	C3	C3	C3	C3-C4	C3	C4	C5	C4	C5	C5
35-80 "	C1	C1	C1-C2	C1-C2	C2	C3	C3	C3-C4	C4	C3-C4	C4	C5	C5	C5	C5
80-200 "	C1	C1-C2	C2	C2	C3	C3-C4	C3	C3-C4	C4	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5
Aluminio															
<35 mgSO ₂ /m ² .d.	C1	C2	C2	C1	C2-C3	C4	C3	C3-C4	C4	C3	C3-C4	C5	C4-C5	C5	C5
35-80 "	C1	C2	C2-C3	C1-C2	C3-C4	C4	C3	C4	C4-C5	C3-C4	C4	C5	C4-C5	C5	C5
80-200 "	C1	C2-C3	C3	C2-C4	C4	C4	C3-C4	C4-C5	C5	C4-C5	C5	C5	C5	C5	C5

1.1.3 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA EN COSTA RICA

Un estudio previo de los autores, permiten encontrar valores de corrosividad atmosférica para Limón, Puntarenas, Arenal y San José, demostrándose que en Limón se tiene valores muy altos de corrosión para el acero, cobre, aluminio y zinc, debido fundamentalmente a la contaminación por cloruros. Con respecto al Volcán Poás, los valores obtenidos son muy elevados, tanto para el cobre como para el hierro, debido en a la presencia de contaminantes de tipo sulfuroso.

Para Costa Rica, y específicamente en las regiones donde se ubican las estaciones de estudio, se conoce que el clima presenta muchas variaciones. El volcán Turrialba está ubicado en el valle central, donde la precipitación anual varía entre 1000 y 2500 mm, la temperatura promedio anual varía entre los 19 y 22°C, sin embargo, en las zonas montañosas, como es el presente caso, descienden a 8°C. La humedad relativa promedio es de 82%, con leves variaciones en el año.

Para Limón, Costa Rica, de investigaciones previas de los autores, se conoce la corrosividad atmosférica en condiciones outdoor, para materiales metálicos, como se muestra en la tabla 5ⁱⁱ.

TABLA 5

Velocidades de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$ o $\text{g}/\text{m}^2\text{-año}$) para el acero, cobre, aluminio y zinc y categoría de corrosividad en la estación de Limón

Acero ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Cobre ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Aluminio ($\text{g}/\text{m}^2\text{-año}$)	Ac. Galv. (Zinc) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
371.5	3.7	0.86	2.66
>C5	C5	C3	C4

El acero ha sido muy estudiado y se conocen los productos de corrosión más frecuentes debidos a la corrosión atmosférica, siendo los más comunes los óxidos e hidróxidos de hierro. En atmósferas con contaminantes como NO^- , SO_2^- , Cl^- los productos de corrosión que se forman por lo general son solubles lo que provoca que la corrosión avance constantemente. Otros factores que favorecen la corrosión atmosférica en el acero son la humedad relativa y la temperatura, lo que junto a los contaminantes provocan diferentes morfologíasⁱⁱ.

El cobre a temperatura ambiente y en atmósferas limpias se recubre instantáneamente de una delgada película invisible de óxido cuproso (Cu_2O) la cual se transforma con la presencia de hidrocarburos y agua en CuO , el cual es un óxido muy fino que se encuentra en contacto con la atmósfera. Los iones de Cu^+ y Cu^{+2} que se forman como consecuencia del proceso electroquímico pueden interactuar con el O_2 procedente del aire, el H^+ como resultado de procesos anódicos, con el H_2O y con iones agresivos como Cl^- y SO_2^- , formando óxidos, hidróxidos, cloruros, sulfatos y sulfuros de cobre, los cuales se depositan sobre la superficie del material. A medida que estos productos sean más porosos, se facilita el crecimiento de la capa y a la vez toma coloraciones propias para cada productoⁱⁱ.

1.1.4 CORROSIÓN ATMOSFÉRICA AMBIENTE VOLCÁNICO

Cada día es más usual que los vulcanólogos utilicen equipos e instrumentos para estudiar la actividad sísmica y vulcanológica que existe en los alrededores de los volcanes. Debido al ambiente en los volcanes activos, este uso nos relaciona con la corrosión, puesto que los equipos se deben colocar en las proximidades de cráteres o en zonas aledañas donde se tiene algún tipo de actividad basada en emanaciones de gases. Así, estos equipos y cualquier estructura metálica que se utiliza en dichas condiciones sufren corrosión elevada.

Esta corrosión elevada la han vivido también, desde hace muchos años, los pobladores de las zonas aledañas al volcán Poás, que conocen el deterioro que sufren diferentes materiales metálicos que utilizan en su vida diaria, tanto en sus hogares como en sus campos, entre ellos, láminas galvanizadas, alambres de púas, tuberías, recipientes metálicos, varillas de construcción, conectores eléctricos, equipos de labranza y tantos otros. Similar situación, lo tiene los encargados del Parque Nacional Volcán Poás, del Ministerio del Ambiente y Energía (MINAE), los cuales mantienen en este hermoso parque nacional un edificio para acoger a los turistas y visitantes, casas para los guardaparques, vehículos, y otras instalaciones y equipos que se deterioran por la acción de las constantes emanaciones que provienen del volcán. Lo anterior ocasiona un elevado costo de mantenimiento de las instalaciones, inclusive, el edificio central, tuvo que volver a construirse hace unos años, por el grave deterioro que tenía.

En este contexto, en colaboración con vulcanólogos de la Universidad Nacional de Costa Rica, y dado preocupaciones comunes, es fundamental estudiar los efectos del volcán Turrialba, tanto cualitativamente como cuantitativamente, en los materiales que se utilizan en la zona, con el fin de guiar en el uso de los mismos a los pobladores de la zona y recomendar los materiales, que mejor resistencia puedan tener en ese ambiente. Paralelo a ello, los resultados podrían extrapolarse a otras zonas volcánicas del país. Costa Rica cuenta en su territorio de $54\,000\text{ Km}^2$, con más de 100 volcanes, y varios de ellos tienen actividad, ya sea permanente o cíclica. Otra ventaja muy importante de llevar a cabo la experimentación en el volcán Turrialba es su accesibilidad a zonas donde la influencia del mismo es considerada. Sin embargo está accesibilidad en los últimos meses se ha deteriorado, por lo que se ha imposibilitado realizar visitas.

El volcán Turrialba, actualmente es uno de los volcanes activos de Costa Rica, y se encuentra ubicado en la Cordillera Volcánica Central, en el Parque Nacional del mismo nombre, a 3340m metros del nivel del mar. Se encuentra sólo a 16 km al NO de la ciudad de Turrialba y posee una dimensión de 2200 m en dirección NE-SW y entre 500 a 800 m en dirección NW-SE. Se ubican en esta cima 3 cráteres principales.

El último período eruptivo se dio entre 1864 y 1886, cuyos materiales de caída afectaron severamente el Valle Central. El período eruptivo más importante se produjo en febrero de 1866 teniéndose reportes de caída de ceniza en las cercanías del Puerto de Corinto en Nicaragua, a 465 Km. al NW. Posterior a este período se tienen reportes de actividad fumarólica en 1899, 1920, 1957, 1969, 1971 y desde 1980 hasta el presente. Posteriormente el volcán ha mantenido hasta el presente actividad fumarólica de baja temperatura en los cráteres central y oeste. Actualmente este volcán muestra actividad de vapores y gases en forma sostenida y algunos problemas menores de inestabilidad física en sus paredes internas y algunas paredes externas. El potencial explosivo, su ubicación geográfica, altura y factores meteorológicos hacen del Turrialba uno de los volcanes que generan mayor amenaza para la región más poblada y desarrollada del país: el Valle Centralⁱⁱ. El olor de azufre por sus emanaciones es normal durante todo el año, y existen varios lugares donde se observan estas emanaciones. En la figura6 se puede observar el cráter del volcán Turrialba, con emanaciones en un día normal de estos últimos meses.



Emanaciones de gases

Figura 6: Cráter del Volcán Turrialba, con emanaciones de gases.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Caracterizar la corrosividad atmosférica en condiciones del ambiente exterior, del acero, cobre, aluminio y acero galvanizado, así como estudiar cualitativamente la corrosión de dispositivos utilizados normalmente en las cercanías del volcán Turrialba.

1.2.2 Objetivos específicos

Caracterizar la corrosividad atmosférica del acero bajo carbono, cobre, aluminio y zinc, en el volcán Turrialba.

Determinar la velocidad de corrosión, en los cuatro materiales mencionados, en el ambiente cercanías de Volcán Turrialba.

Determinar las condiciones ambientales, tales como humedad relativa, variaciones de temperatura, acides de precipitaciones en las mediaciones de Volcán Turrialba.

Estudiar cualitativamente la corrosión de dispositivos, fabricados con distintos materiales, utilizados normalmente por habitantes de la zona.

2. METODOLOGÍA

Para el estudio de la corrosión en condiciones “outdoor”, se colocó un rack o bastidor, como lo establece la norma ISO 8565ⁱⁱⁱ, y como se llevo a cabo en la metodología de los Proyectos Micatⁱⁱ, Patina^{iv} y Tropicorr del CYTED. Para el estudio cualitativo se utilizó un bastidor similar al que establece la norma ISO 8565. El bastidor mira hacia el cráter del volcán Turrialba. El tamaño de las probetas es de 10 * 15 cm. Los materiales fueron de cobre al 99.99%, acero de bajo carbono (AISI 1020), aluminio (comercialmente puro) y zinc, para lo cual se utilizó acero galvanizado. La fijación de las probetas garantiza que exista un total aislamiento entre ellas y cualquier otro material metálico. En la figura 7 se muestra dicho rack, mirando al cráter del volcán y en la figura 8 el correspondiente al estudio cualitativo con diferentes materiales. Ambos dispositivos se colocaron en mayo del 2008.



Figura 7: Disposición de las probetas de corrosión atmosférica en condiciones “outdoor” en el volcán Turrialba. Las probetas miran hacia el cráter del volcán.



Figura 8: Disposición de probetas de diferentes materiales para estudio cualitativo de corrosión atmosférica en el volcán Turrialba.

Los procedimientos de manejo de las probetas y determinación de velocidades de corrosión siguen las normas ISO, ISO/TC 156/WG 4-N358^v. Para todos los materiales se analiza ganancia y pérdida de masa. Para el estudio de condiciones ambientales, tiempo de humectación y contaminantes, se sigue lo estipulado en las normas ISO 9223.

Posteriormente a solicitud del ICE, se colocan otros materiales utilizados por ellos en instalaciones eléctricas. En la figura 9 se muestran estas nuevas probetas, las cuales fueron colocadas en julio del 2008.



Figura 9: Probetas proporcionadas por el ICE para ser estudiadas en un estudio cualitativo de corrosión atmosférica en el volcán Turrialba.

Probetas de los cuatro materiales mencionados y también del acero Inoxidable Austenítico (304), retiradas después de 1 mes y 12 meses, se realizó el estudio por medio de Microscopio Electrónico de Barrido y MEB-EDX el estado superficial de los productos de corrosión, acumulados en la superficie después de 1 mes y 12 meses de exposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Estudio cualitativo de diferentes materiales.

Posterior a la ubicación física de la estación de corrosión en el volcán Turrialba, se realiza el estudio cualitativo de diferentes materiales usados cotidianamente y dispuestos como se muestra en la figura 7, obteniéndose los siguientes resultados mostrados en fotografías correspondientes a las figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 y 16. Se utiliza inspección visual, documentada con fotografías.

La figura 10 corresponde a una cadena de acero galvanizado, se observa en inicio, deterioro de recubrimiento y posteriormente corrosión en material base.

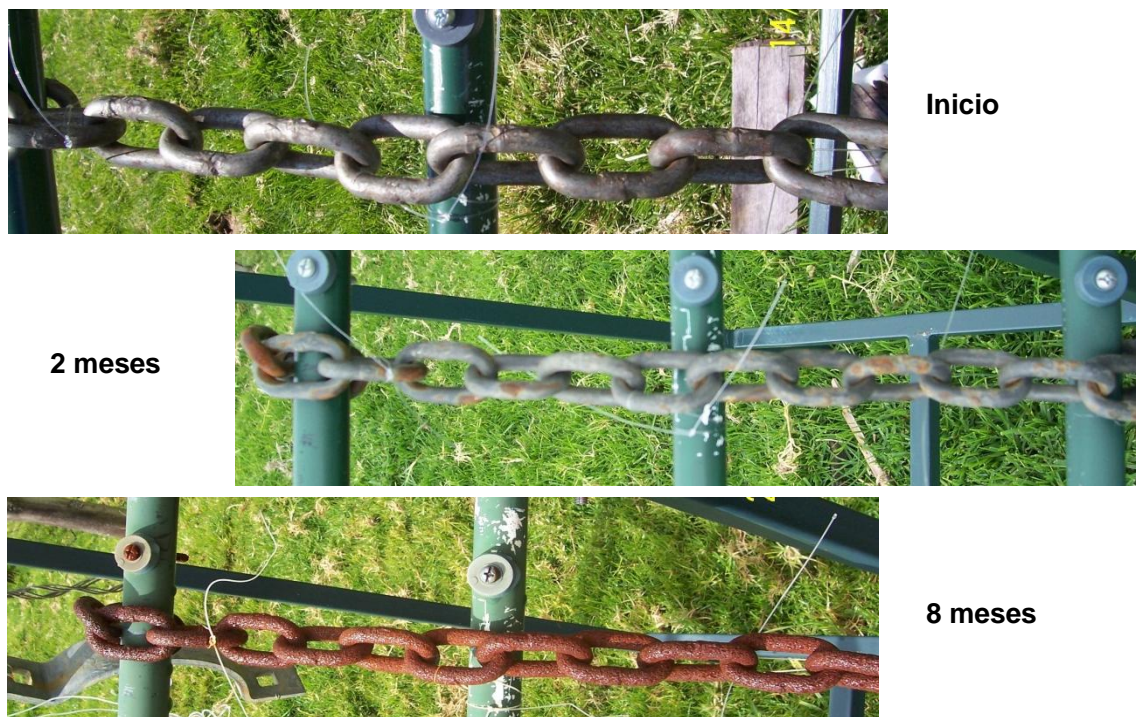


Figura 10: Cadenas de acero galvaniza, al inicio, después de 2 y 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

El deterioro del material base, para sólo 8 meses, es elevado, la corrosión es tipo generalizada y se ha deteriorado todo el recubrimiento de galvanizado.

La figura 11 corresponde a una agarradera de acero recubierta con un cromado electrolítico.



Figura 11: Agarradera de acero con recubrimiento decorativo de cromado electrolítico antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

El deterioro de esta agarradera es importante. El recubrimiento de cromado se pierde en los primeros 2 meses y posteriormente se corroe el material base, que es el acero de bajo contenido de carbono, el espesor del recubrimiento de este tipo es aproximadamente 5 μm .

La figura 12 corresponde a una caja de acero galvanizado de empotrar.



INICIO



2 MESES



10 MESES

Figura 12: Caja de empotrar para tomacorriente de acero galvanizado antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba

Después de 10 meses la corrosión de las cajas de acero galvanizado no presenta mayores problemas de corrosión, a excepción de ciertos puntos de corrosión en los bordes de la misma, debido a que son zonas donde el espesor de recubrimiento (en este caso el galvanizado) es menor. Lo anterior demuestra que para el ambiente que se tiene en el volcán Turrialba, un buen espesor de galvanizado protege y evita la corrosión del material base.

La figura 13 corresponde a un tubo de acero galvanizado electrolítico, con una rosca en cada extremo.



INICIO



2 MESES



10 MESES

Figura 13: Tubos acero galvanizado con rosca en cada extremo, antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

En la zona de la rosca se aprecia presencia de elevada corrosión en los primeros 2 meses de exposición, por ausencia de recubrimiento dada condiciones de fabricación de la rosca. Con respecto al resto del tubo se demuestra que el espesor de galvanizado electrolítico es muy pequeño, e insuficiente para protección del material base, ya que sufre un deterioro acelerado. En conclusión, como se comentó en la figura 10, el galvanizado es un buen protector del acero, siempre y cuando éste tenga un espesor adecuado (Arriba de 35 μm).

La figura 14 corresponde a tapas de aluminio.



INICIO

2 MESES

10 MESES

Figura 14: Tapas de tomacorrientes de aluminio antes y después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

De la figura 14, se puede apreciar que las piezas del aluminio no se corroen apreciablemente en ambientes del volcán Turrialba. Se debe recordar que el mecanismo de corrosión del aluminio es diferente que de los aceros, por lo que no se aprecia a cierta distancia del material la corrosión. En este caso si se encuentran picaduras después de 10 meses de exposición, ver figura 35.

La figura 15 corresponde a una lámina de acero pintada en seco, utilizada como tapas en las cajas de interruptores (breakers).



2 MESES



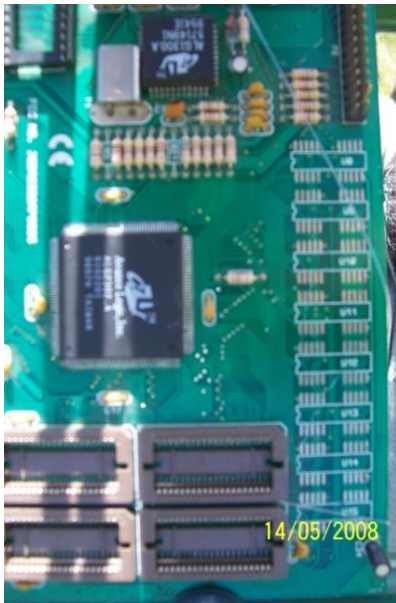
10 MESES

Figura 15: Lámina de acero pintada en seco, después de 2 y 10 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

Se puede apreciar el llamado efecto de los bordes, donde la pintura es muy delgada o ausente, son zonas, donde se inicia la corrosión, estos lugares son ubicados en los bordes de la tapa y en los orificios. Sin embargo, el deterioro de la superficie es aceptable, para los 10 meses de exposición en la atmósfera del volcán Turrialba, que permite decir, que esta esquema de pintura es resistente al a corrosión en atmosfera estudiada.

En la figura 16 se puede apreciar la acción de la atmósfera del volcán Turrialba sobre una tarjeta con un circuito impreso.

Es evidente el elevado deterioro que sufre la tarjeta, sobre todo en todas las conexiones que son de cobre. Este efecto sobre el cobre es muy pronunciado en este tipo de ambientes volcánicos. Además, después de los 8 meses se observa el deterioro en otros dispositivos.



INICIO

2 MESES

8 MESES

Figura 16: Circuito impreso, antes y después de 2 y 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

En la figura 17, 18 y 19 se muestran algunas de las piezas entregadas por el ICE, para ser estudiadas desde el punto de vista de resistencia a la corrosión atmosférica en las inmediaciones del volcán Turrialba.

En la figura 17 se aprecian piezas cuyo recubrimiento es un zincado electrolítico y en la figura 18 galvanizado por inmersión.



Figura 17: Piezas del ICE zincadas electrolíticamente después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

Se puede apreciar de la figura 17 que el zincado electrolítico genera un espesor de recubrimiento que se deteriora en el ambiente del volcán Turrialba.



Figura 18: Piezas del ICE galvanizadas por inmersión, después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

Se puede apreciar de la figura 18, que el galvanizado por inmersión es un recubrimiento más resistente que el zincado electrolítico, puesto que tiene un espesor de recubrimiento de Zn mucho mayor, por esta razón no se observa deterioro significativo del recubrimiento.

En la figura 19 se muestra cable de aluminio, material que suministro el ICE, para ser estudiado en el proyecto.



Figura 19: Cables de aluminio, después de 8 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.



Inicio



2 Meses



8 Meses

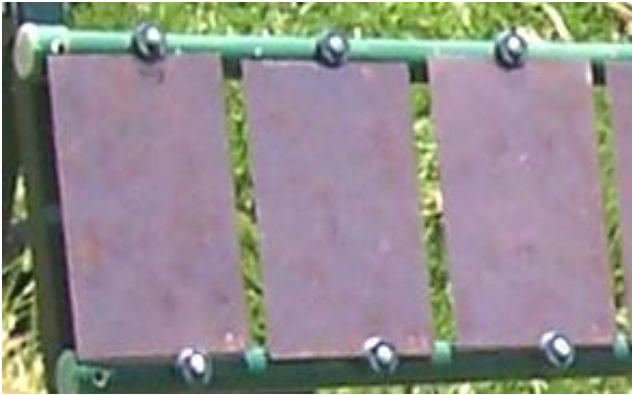


12Meses

Figura 21: Lámina de acero galvanizado, antes de instalación y después de 2, 8 y 12 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

Se puede observar que el deterioro por corrosión inicia por los bordes de la lámina. Con el fin de evitar el efecto del borde, se colocó un barniz en dichos bordes. También se puede apreciar que en las zonas de sujeción se presenta corrosión, esto es por el fenómeno de aireación diferencial, por estas consideraciones, después de 13 meses, se aprecia que el deterioro por corrosión es importante. Sin embargo el galvanizado que se observa en las otras zonas centrales de las probetas, se conserva aún después de los 13 meses de exposición.

En la figura 22 se observan las probetas de cobre



Inicio



2 Meses



12Meses

Figura 22: Láminas de cobre, antes y después de 2 y 12 meses de exposición a 3 Km del cráter del volcán Turrialba.

Es interesante apuntar la coloración de los productos de corrosión del cobre en las inmediaciones del volcán Turrialba. Esta coloración oscura debido a los productos de corrosión del cobre aparecen desde a los pocos días de exposición y es en función de los contaminantes, cuales al reaccionar con el cobre, producen distintos compuestos con coloración en la superficie, desde color negro hasta color turquesa y que es típica de los compuestos de cobre con azufre.

3.3 Estudios de velocidad de corrosión.

TABLA 6

Los datos de pérdida de masa en las probetas durante el estudio.

Mes	Horas	Probeta	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida (g)	Promedio pérdida (g)	g/mes
1	730	Fe1	66.434	58.711	7.723	7.380	7.380
		Fe2	66.972	59.935	7.037		
2	1460	Fe4	60.584	54.561	6.023	6.078	3.039
		Fe5	59.730	53.597	6.133		
3	2190	Fe7	58.009	49.636	8.373	8.441	2.814
		Fe8	58.559	50.050	8.509		
6	4380	Fe10	52.623	40.338	12.285	12.618	2.103
		Fe11	55.319	42.369	12.950		
12	8760	Fe13	54.878	Probetas se desboronaban	Pérdida total	Pérdida total	
		Fe14	56.912	al tratar de limpiar	Pérdida total	Pérdida total	
1	730	Cu1	41.186	40.716	0.470	0.466	0.466
		Cu2	40.840	40.778	0.462		
2	1460	Cu4	41.238	40.832	0.406	0.416	0.208
		Cu5	41.151	40.725	0.426		
3	2190	Cu7	41.287	40.456	0.831	0.855	0.285
		Cu8	42.180	41.300	0.880		
6	4380	Cu10	41.505	40.2292	1.276	1.201	0.200
		Cu11	40.795	39.669	1.126		
12	8760	Cu13	40.792	39.019	1.773	1.819	0.152
		Cu14	42.055	40.190	1.865		
1	730	Al2	28.6179	28.4554	0.162	0.158	0.158
		Al3	28.5539	28.4003	0.154		
2	1460	Al4	28.5203	28.3170	0.203	0.206	0.103
		Al5	28.7561	28.5477	0.208		
3	2190	Al7	29.1786	28.9388	0.240	0.232	0.077
		Al9	29.2728	29.0491	0.224		
6	4380	A10	29.0383	28.8229	0.215	0.283	0.047
		A11	28.8399	28.1160	0.351		
12	8760	A14	28.8877	28.0593	0.408	0.392	0.033
		A15	28.7753	28.4007	0.375		
1	730	Galv1	64.068	63.697	0.370	0.262	0.262
		Galv2	63.876	63.723	0.153		
2	1460	Galv4	63.652	63.358	0.295	0.295	0.147
		Galv5	65.864	63.538	efecto del borde muy grande		
3	2190	Galv7	63.017	62.857	0.160	0.200	0.067
		Galv8	63.946	63.706	0.241		
6	4380	Galv10	63.367	63.095	0.273	0.240	0.040
		Galv12	62.394	62.188	0.206		
12	8760	Galv13	62.517	62.041	0.476	0.766	0.044
		Galv14	62.815	61.759	efecto del borde muy grande		

La técnica de pérdida de masa es más utilizada en los estudios de corrosión atmosférica y serializa según las normas ASTM e ISO, una vez determinada pérdida de masa, la velocidad de corrosión, V_{corr} , se obtiene mediante la ecuación :

$$V_{corr} = \frac{m_i - m_f}{\rho A t}$$

En donde V_{corr} es la velocidad de corrosión (mm/año), m_i es la masa inicial (mg), m_f la masa final (mg), ρ es la densidad del material (mg/mm^3), A el área de exposición (mm^2) y t es el tiempo de exposición (años).

En las Figuras 23,24,25,y 26 se observa la relación de pérdida de masa durante la exposición de los probetas de cuatro materiales en el tiempo de 12 meses.

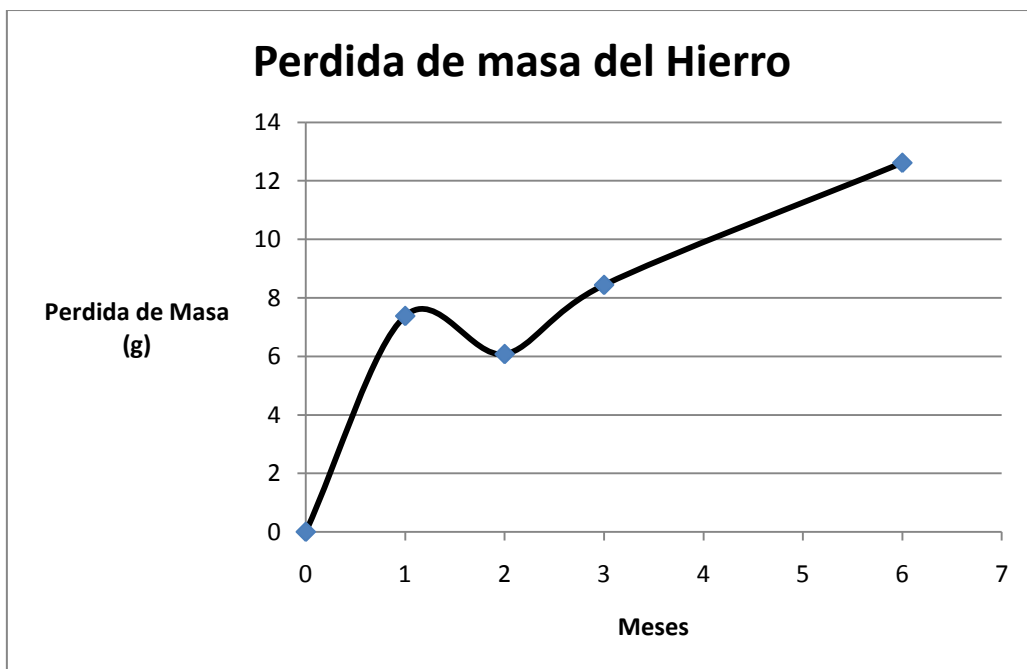


Figura 23: Pérdida de masa del acero en el tiempo de exposición.

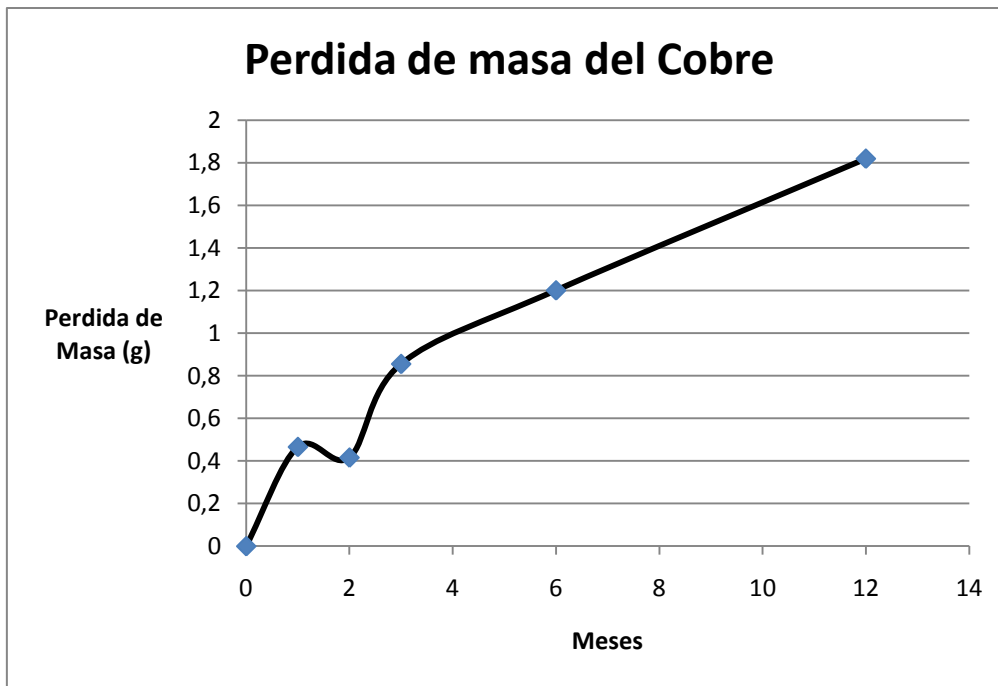


Figura 24 Pérdida de masa del Cobre en el tiempo de exposición.

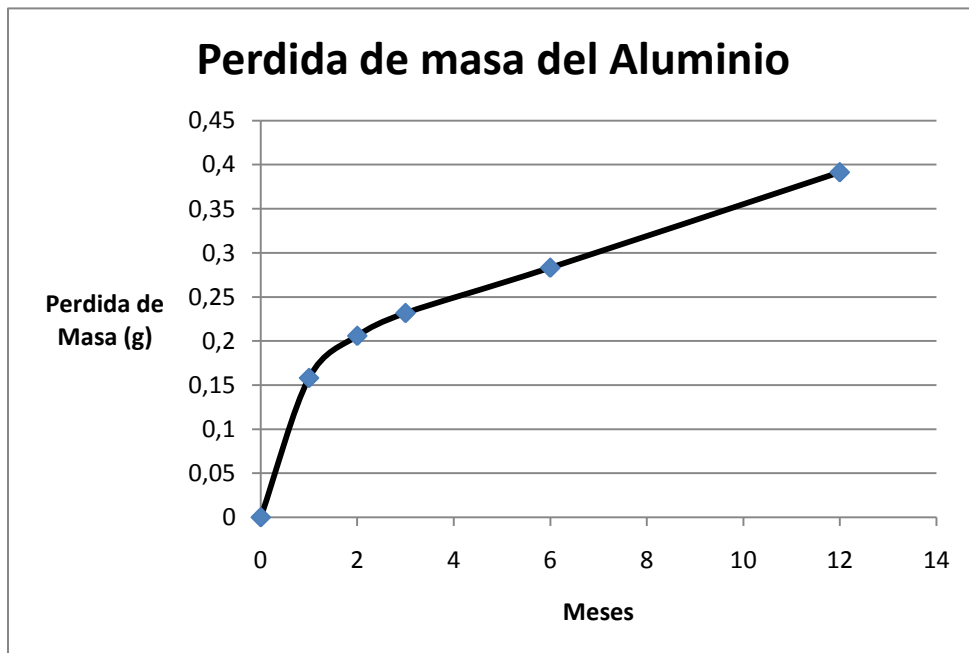


Figura 25 Pérdida de masa del aluminio en el tiempo de exposición.

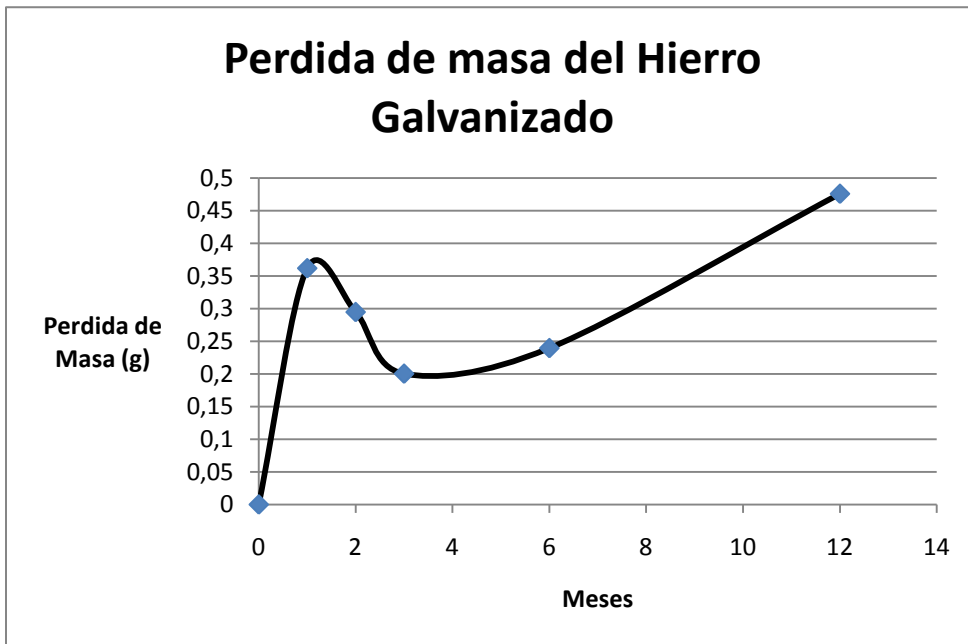


Figura 26 Pérdida de masa del acero galvanizado en el tiempo de exposición.

En las figuras 27, 28,29 y 30 se muestran las cinéticas de corrosión en relación de velocidad de corrosión con el tiempo de exposición, para las probetas del acero, el cobre, del aluminio y zinc, en las inmediaciones del volcán Turrialba.

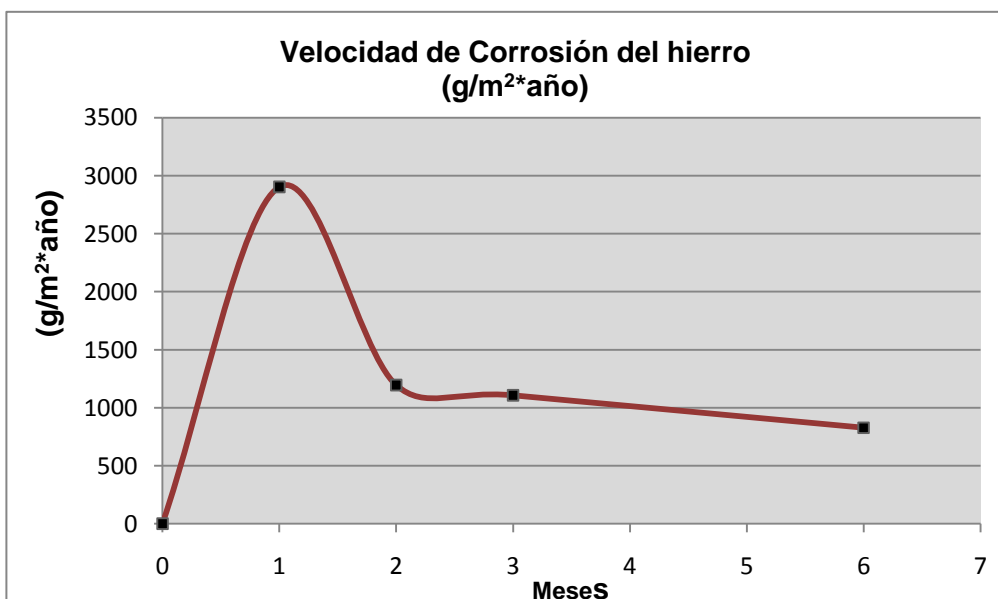


Figura 27: Cinética de corrosión para el acero bajo carbono, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año.

De la figura 27 se puede apreciar que la velocidad de corrosión para el acero es muy elevada en las inmediaciones del volcán Turrialba, siendo superior a la categoría C5.

Determinar la pérdida de masa a un año de exposición, ya era imposible, porque después de dos lavadas, las probetas se desboronaron, y prácticamente eran 100% productos de corrosión.

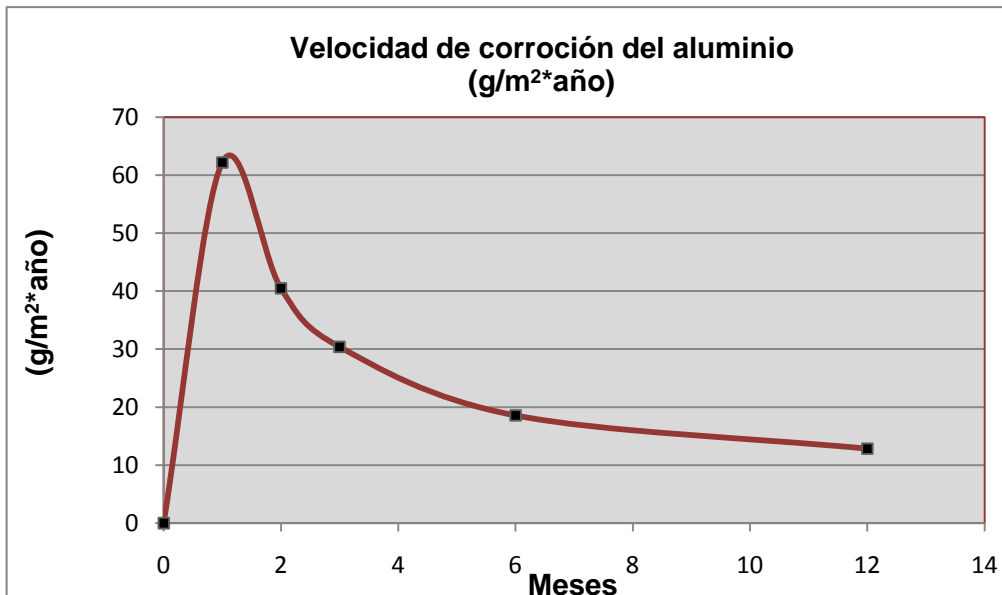


Figura 28: Cinética de corrosión para el acero bajo carbono, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año.

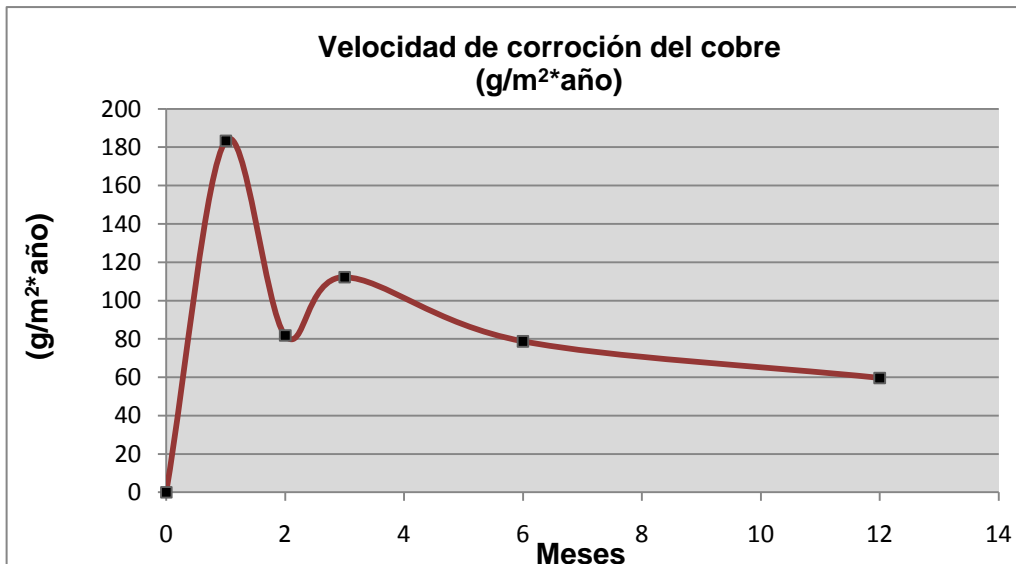


Figura 29: Cinética de corrosión para el cobre, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año.

Al igual que para el acero, para el cobre la velocidad de corrosión en las inmediaciones del volcán Turrialba es muy elevada, siendo mayor a C5 en todo el período de estudio.

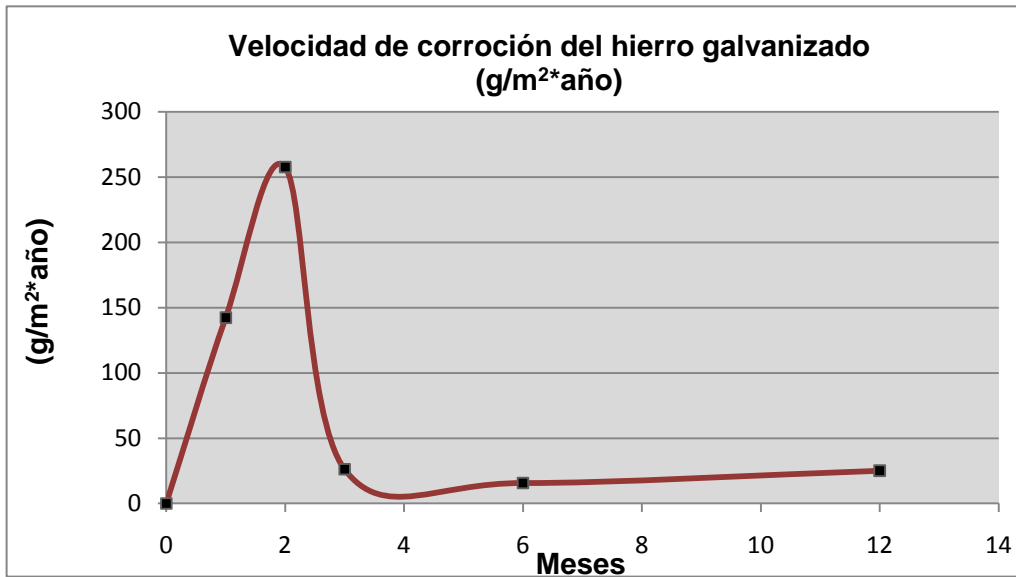


Figura 30: Cinética de corrosión para del hierro galvanizado, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio un año.

TABLA 7

Velocidades de corrosión ($\mu\text{m}/\text{año}$ o $\text{g}/\text{m}^2\text{-año}$) para el acero, cobre, aluminio y zinc y categoría de corrosividad en la estación de Volcán Turrialba. Referencia la Tab.3, la Norma ISO 2923:1992.

Acero ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Cobre ($\mu\text{m}/\text{año}$)	Aluminio ($\text{g}/\text{m}^2\text{-año}$)	Ac. Galv. (Zinc) ($\mu\text{m}/\text{año}$)
>431.5	6.7	12.8	2.19
>C5	>C5	>C5	C4

3.4 Estudio del clima y pH.

En la figura 31 y 32 se muestran valores de humedad relativa y temperatura, tanto máximos, como mínimos y valores promedios para el período de estudio entre agosto del 2008 a junio del 2009. Se debe indicar que el dispositivo utilizado para este estudio se deterioro debido al ambiente agresivo en las inmediaciones del volcán Turrialba.

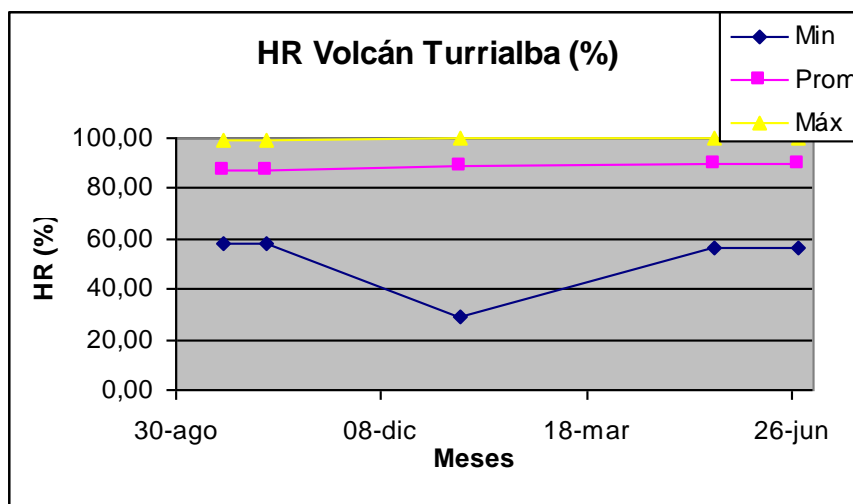


Figura 31: Valores de humedad relativa, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio agosto 2008-junio 2009.

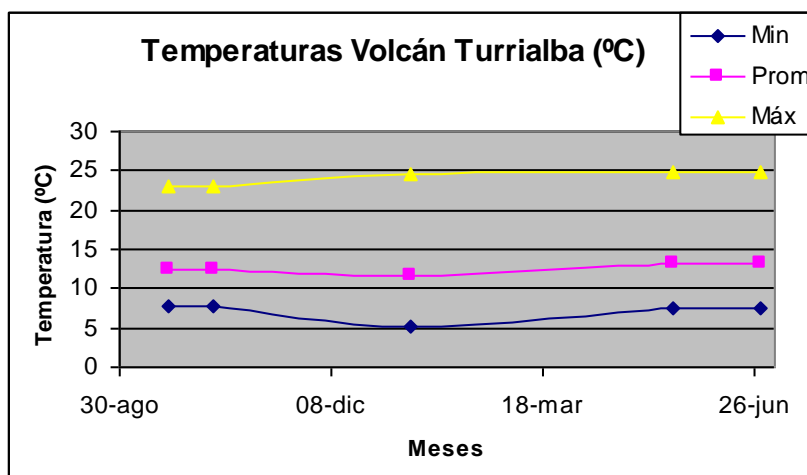


Figura 32: Valores de temperatura, a 3 Km del cráter del volcán Turrialba. Período del estudio agosto 2008-junio 2009.

Con los valores de temperatura y humedad relativa obtenidos cada hora durante el período de estudio, se puede obtener que el **tiempo de humectación** es **88.2 %**, lo que equivale a las condiciones de una corrosividad mayor a **C5**.

Además, se obtuvo un **pH** promedio de **3.5** con muestras de agua de lluvia recogida en las diferentes visitas a la estación de corrosión

3.5 Estudio de las superficies de las probetas por medio de Microscopio Electrónico de Barrido y EDX.

A las probetas sometidas en la investigación, además de determinar pérdida de masa y velocidad de corrosión, se realizó el estudio, por medio de Microscopio Electrónico de barrido y EDX, de productos de corrosión y estado de la superficie.

A continuación, se presentan los datos de los análisis MEB-EDX, realizados en las probetas de acero, cobre, acero galvanizado, aluminio y también de acero inoxidable, después de **un mes** y de **doce meses** de exposición, junto con fotos de Microscopía Electrónica. Estos datos permiten observar el desarrollo de corrosión desde un punto de vista de formación de los productos de corrosión, según los contaminantes principales en cada caso particular de un metal determinado.

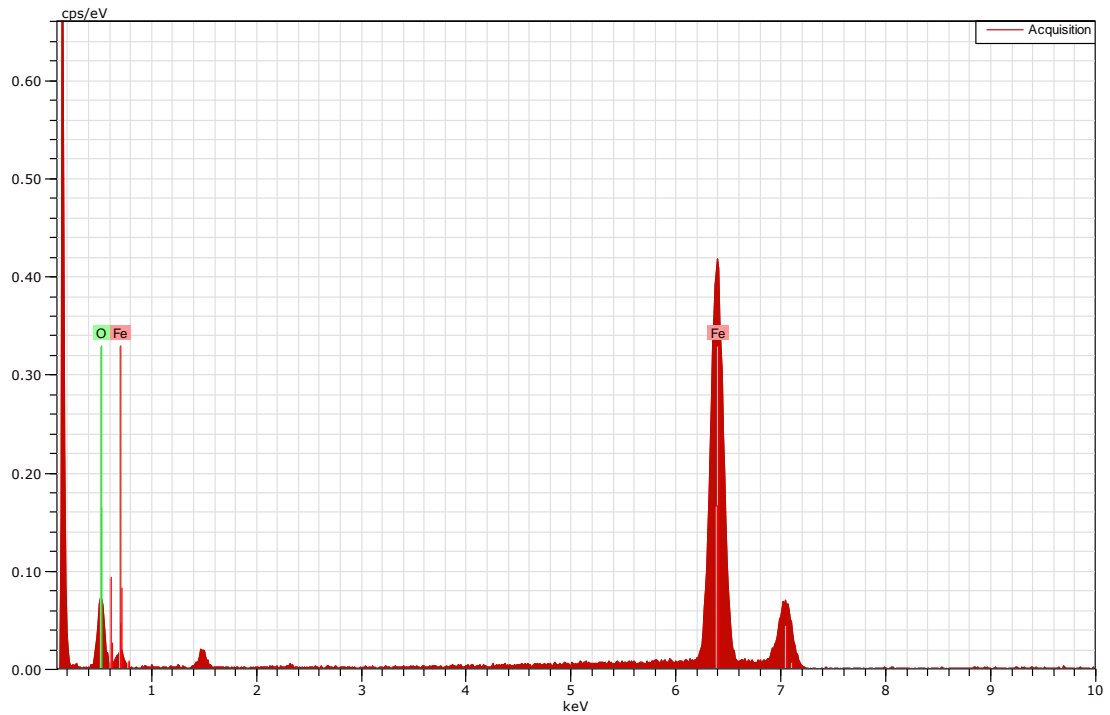
La agresividad del ambiente determina el aspecto de los productos de corrosión, especialmente su rugosidad superficial. El espesor de las películas de productos de corrosión crece con el tiempo de exposición y cambia su aspecto por ataques de distintos poluentes, presentes en atmósfera y los cuales se acumulan en cavidades superficiales.

La presencia de distintos elementos en las superficies de las probetas, depende tanto de presencia de los contaminantes, producto de emanaciones del Volcán Turrialba (CO_x , NO_x , SO_2) como por el tipo de material. Las propiedades de los compuestos que se forman en la superficie, su densidad, solubilidad y otros, tienen influencia directa sobre resultados de análisis de EDX, estos resultados se presentan en las Figuras de la 33 a la 41.

En las probetas de acero, cobre y acero galvanizado (Fotos: 1-8, 13-16.) se observa corrosión uniforme, con propias particularidades en cada caso.

En el aluminio (Fotos: 9-12) se puede apreciar el desarrollo de corrosión por picaduras y un ataque selectivo de bordes de grano.

En acero Inoxidable Austenítico (Fotos: 17-20) se observa el desarrollo de corrosión intergranular, con presencia de unas picaduras en lugares donde existen algún tipo de inclusiones, las cuales favorecen la formación de micro pilas galvánicas, provocando picaduras en ambiente de Humedad Relativa mayor de 80 %, y presencia de los contaminantes, sobre todo los sulfatos, en caso de ambiente Volcánico.



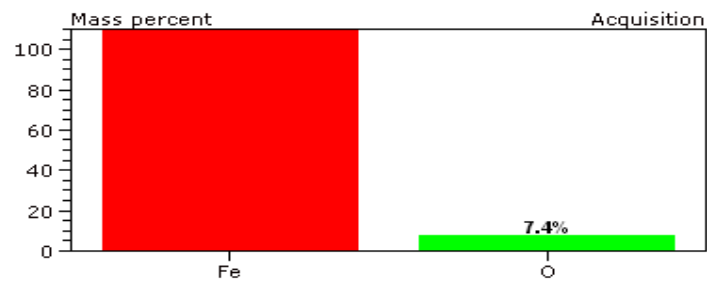
a)

Spectrum: Acquisition

Element	AN Series	Net un.	C norm.	C Atom.
		[Wt. %]	[Wt. %]	[At. %]
Iron	26 K-series	29856	174.60	95.93
Oxygen	8 K-series	2163	7.41	4.07

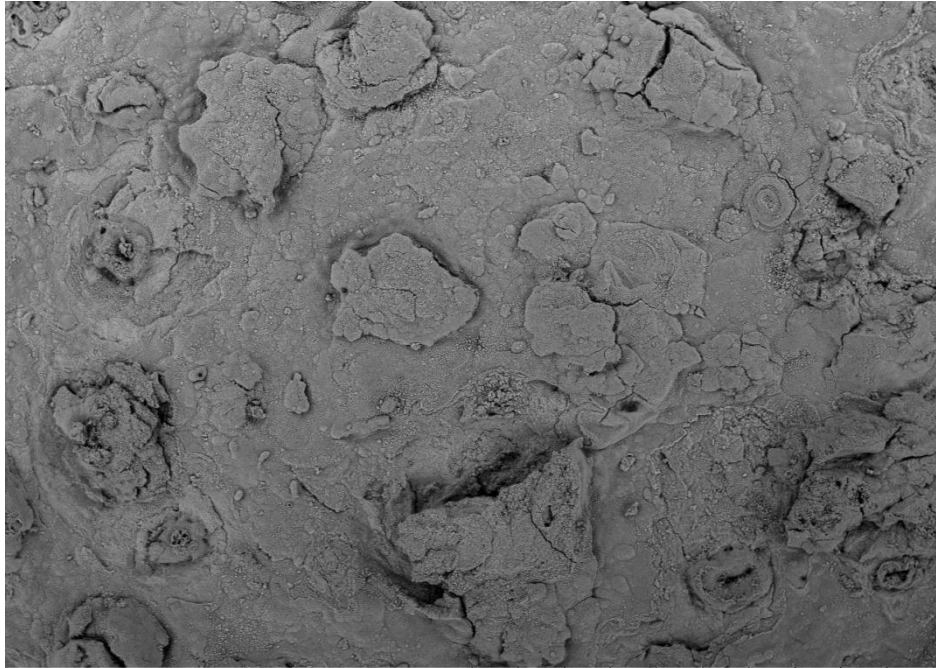
Total: 182.00 100.00 100.00

b.)



c.)

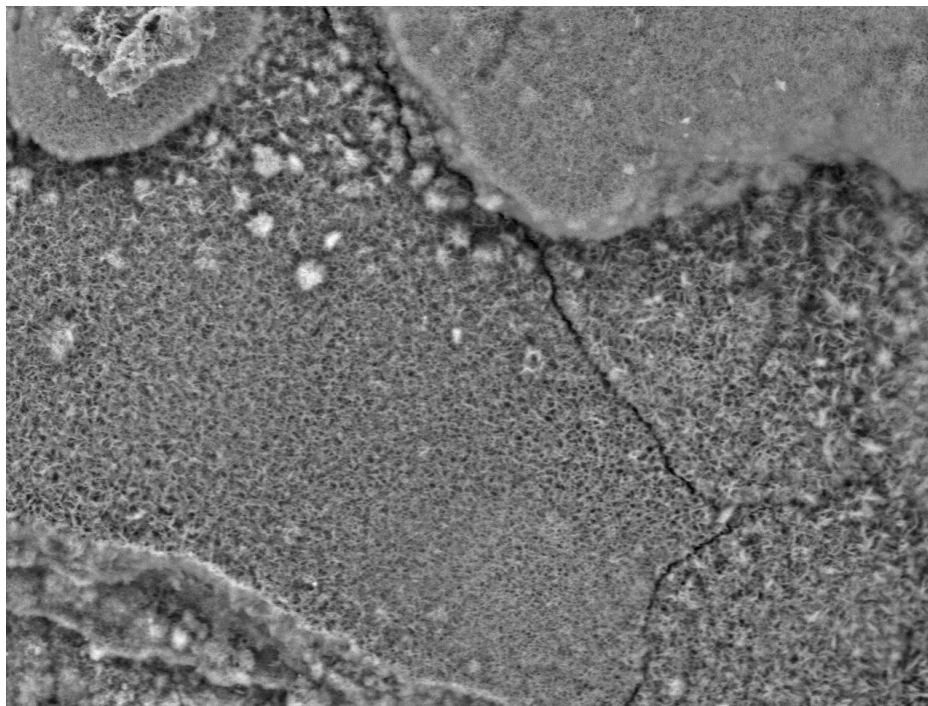
Figura 33: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de acero después de 1 mes de exposición



Fe0002 2010/10/11 14:23 D2.3 x100 1 mm

1 mes

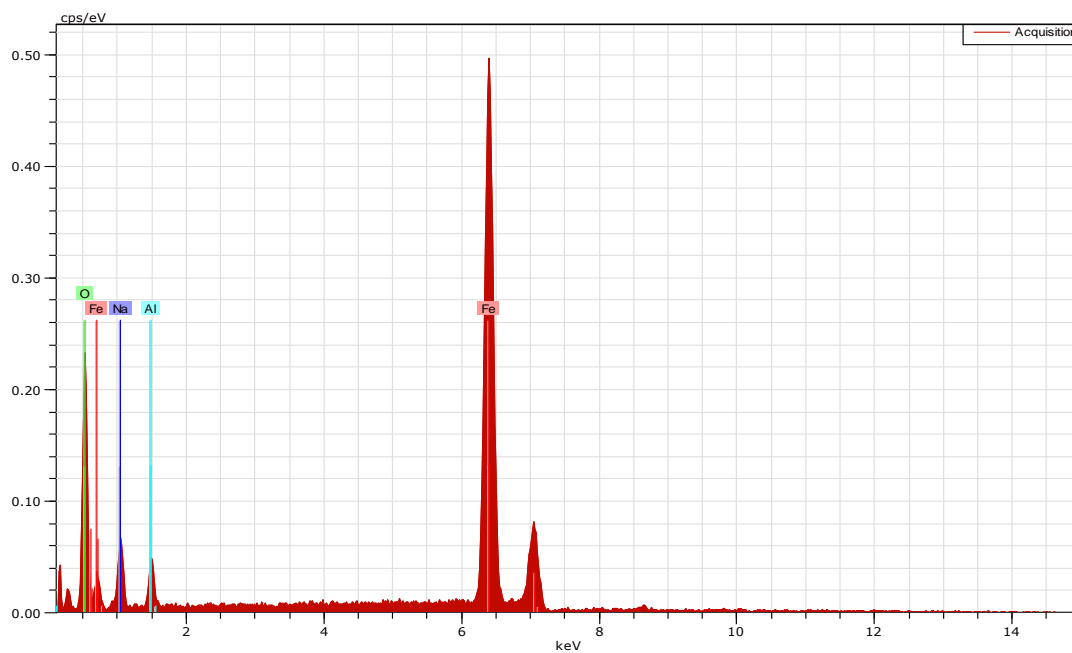
Foto 1 , Acero después de un mes de exposición (100x)



Fe0004 2010/10/11 14:29 D2.2 x2.0k 30 um

1 mes

Foto 2 , acero después de un mes de exposición (2000x)

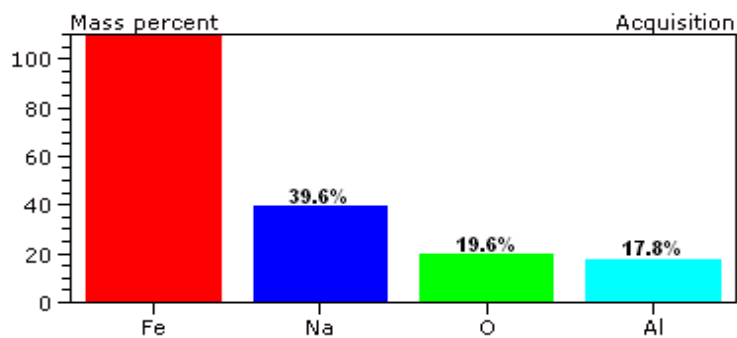


a.)

Spectrum: Acquisition

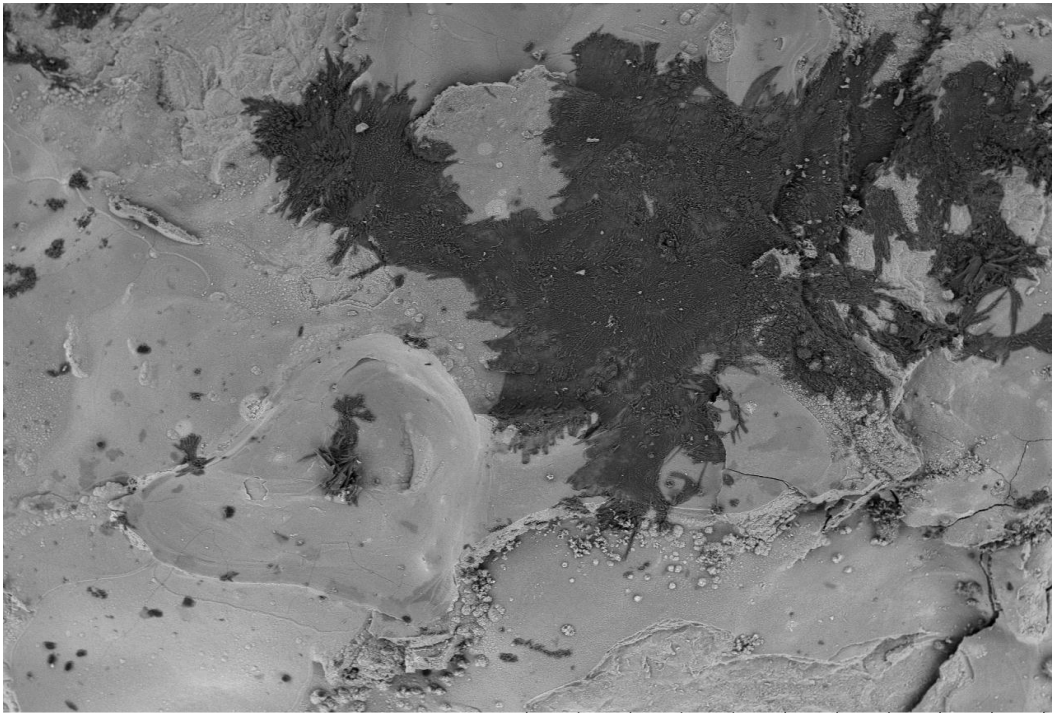
Element	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Iron	26	K-series	23505	113.57	36.06
Sodium	11	K-series	1899	39.61	30.55
Oxygen	8	K-series	5068	19.57	21.69
Aluminium	13	K-series	1447	17.81	11.70

b.)



c.)

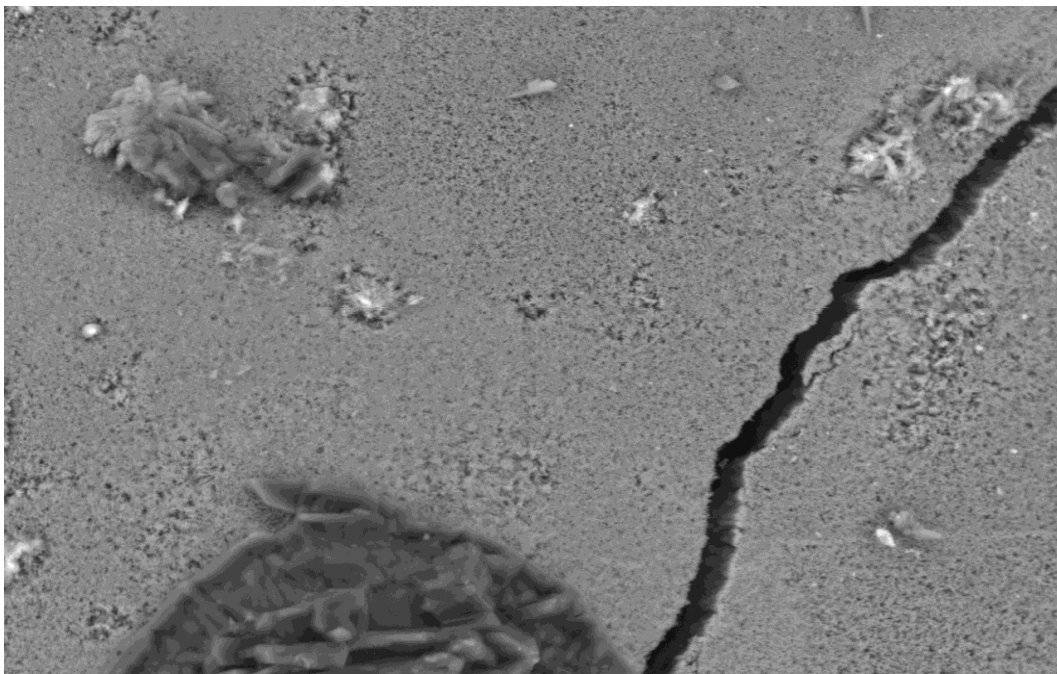
Figura 34 a,b,c: Resultados de EDX de la probeta de acero después de 12 meses de exposición.



Fe0001 2010/12/02 13:26 D2.0 x100 1 mm

12 meses

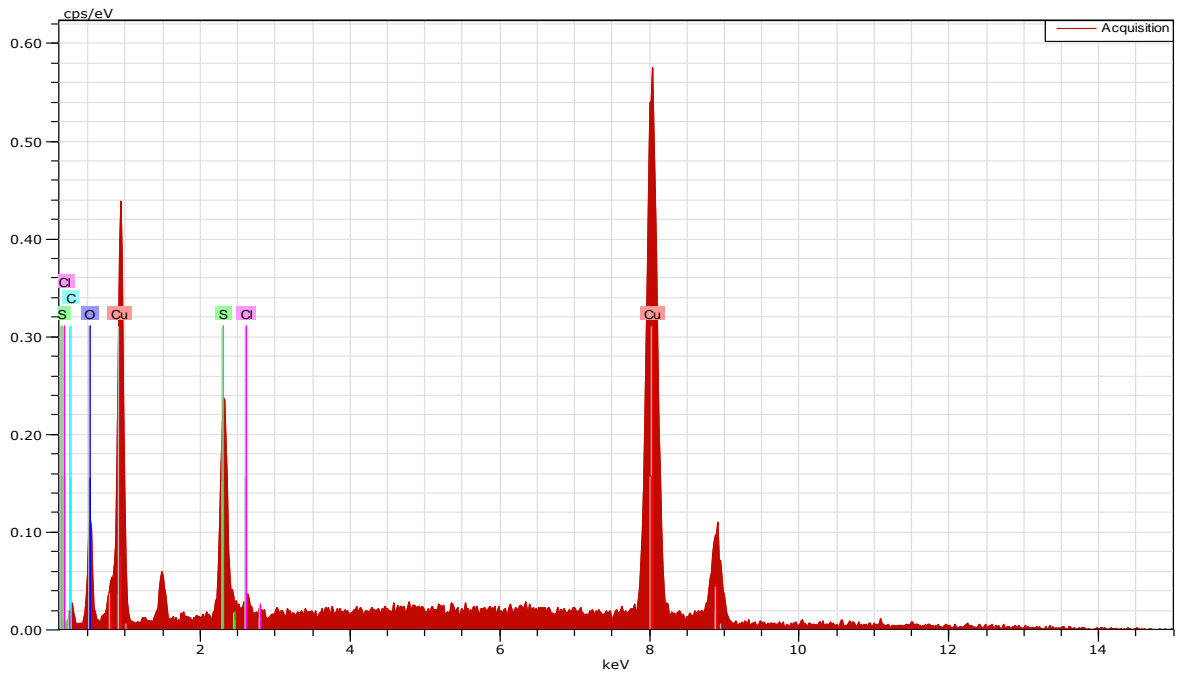
Foto 3 , Acero después de doce meses de exposición (100x)



Fe0004 2010/12/02 13:54 D2.1 x2.0k 30 um

12 meses

Foto 4 , Acero después de doce meses de exposición (2000x)

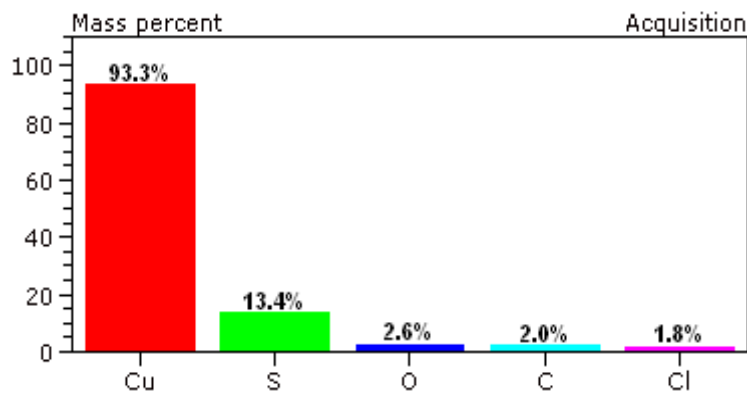


a.)

Spectrum: Acquisition

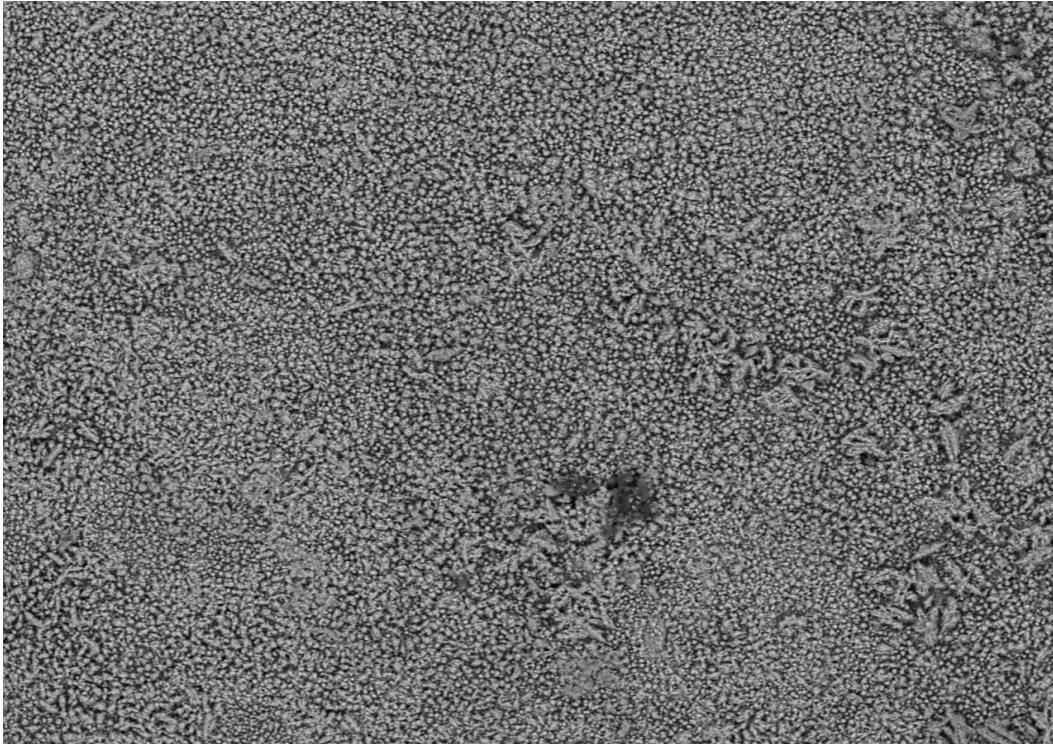
Element	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Copper	29	K-series	14930	93.28	82.45	64.70
Sulfur	16	K-series	3553	13.44	11.88	18.47
Oxygen	8	K-series	1108	2.57	2.27	7.09
Carbon	6	K-series	264	2.04	1.81	7.49
Chlorine	17	K-series	428	1.80	1.59	2.24
Total			11313	100.00	100.00	100.00

b.)



c.)

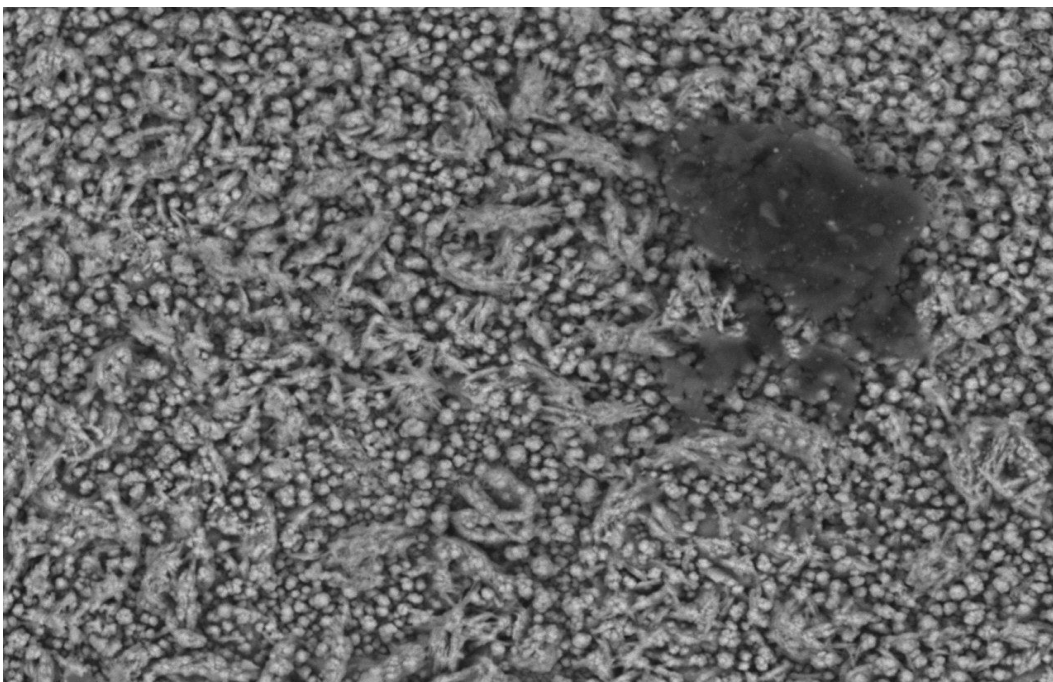
Figura 35 a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de cobre después de 1 mes de exposición.



Cu0003 2010/10/11 15:01 D2.5 x600 100 um

1 mes

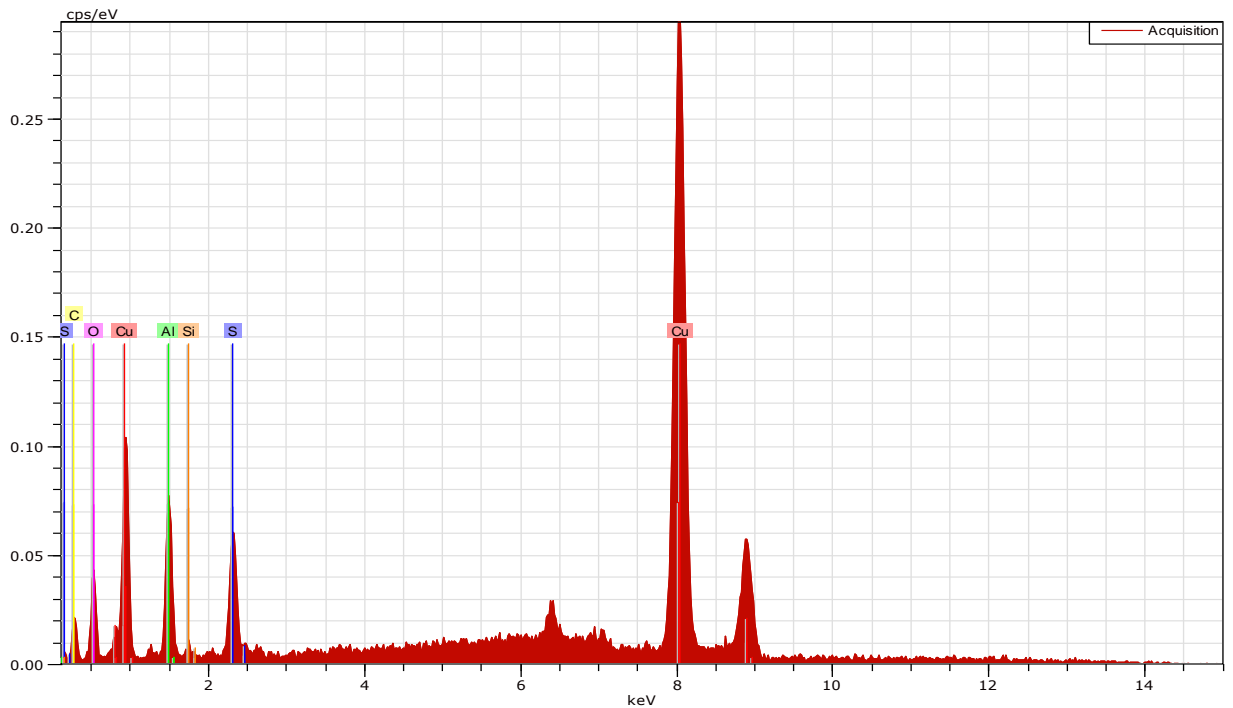
Foto 5, Cobre después de un mes de exposición (600x)



Cu0004 2010/10/11 15:04 D2.6 x2.0k 30 um

1 mes

Foto 6, Cobre después de un mes de exposición (2000x)

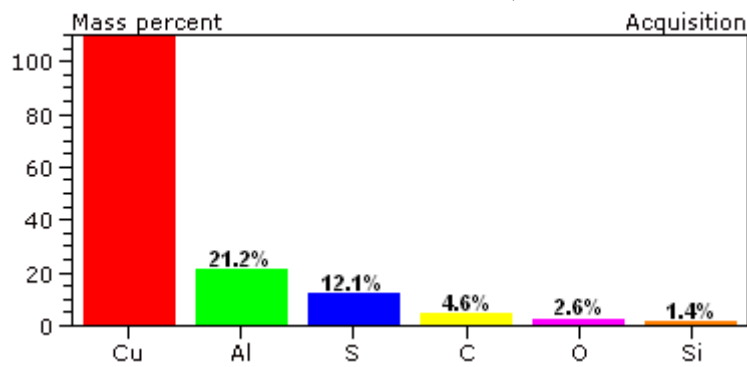


a.)

Spectrum: Acquisition

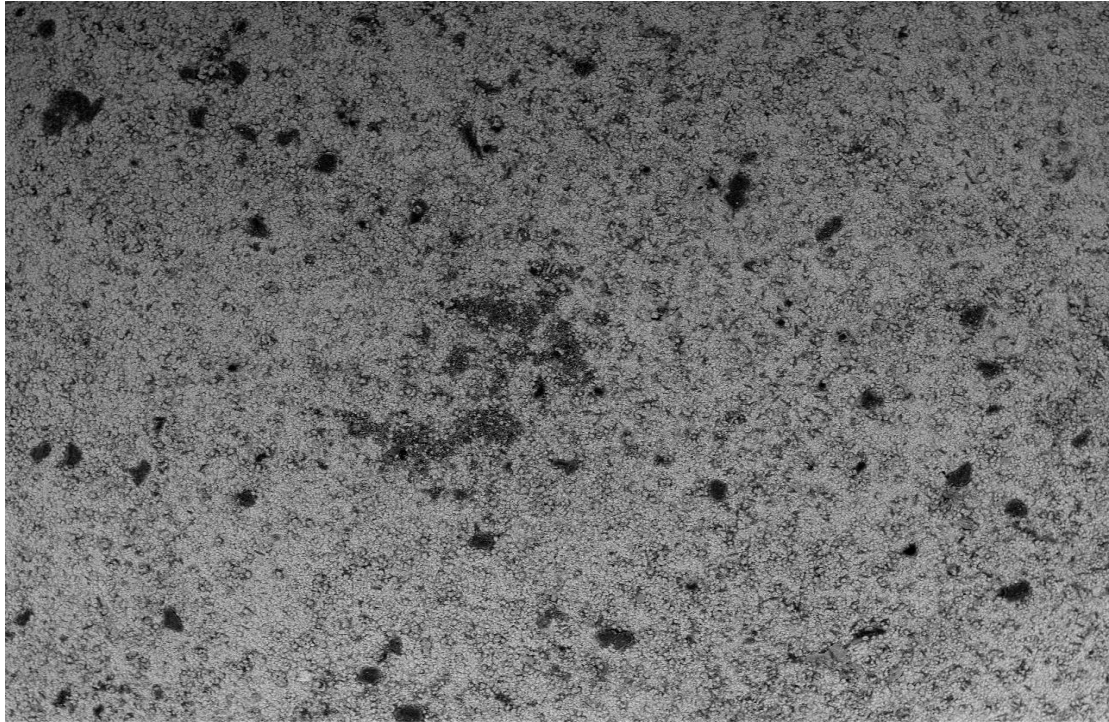
Element	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Copper	29	K-series	17165	110.47	49.73
Aluminium	13	K-series	2191	21.20	22.47
Sulfur	16	K-series	2165	12.08	10.77
Carbon	6	K-series	524	4.57	10.90
Oxygen	8	K-series	970	2.61	4.66
Silicon	14	K-series	168	1.44	1.47
Total:			152.37	100.00	

b.)



c.)

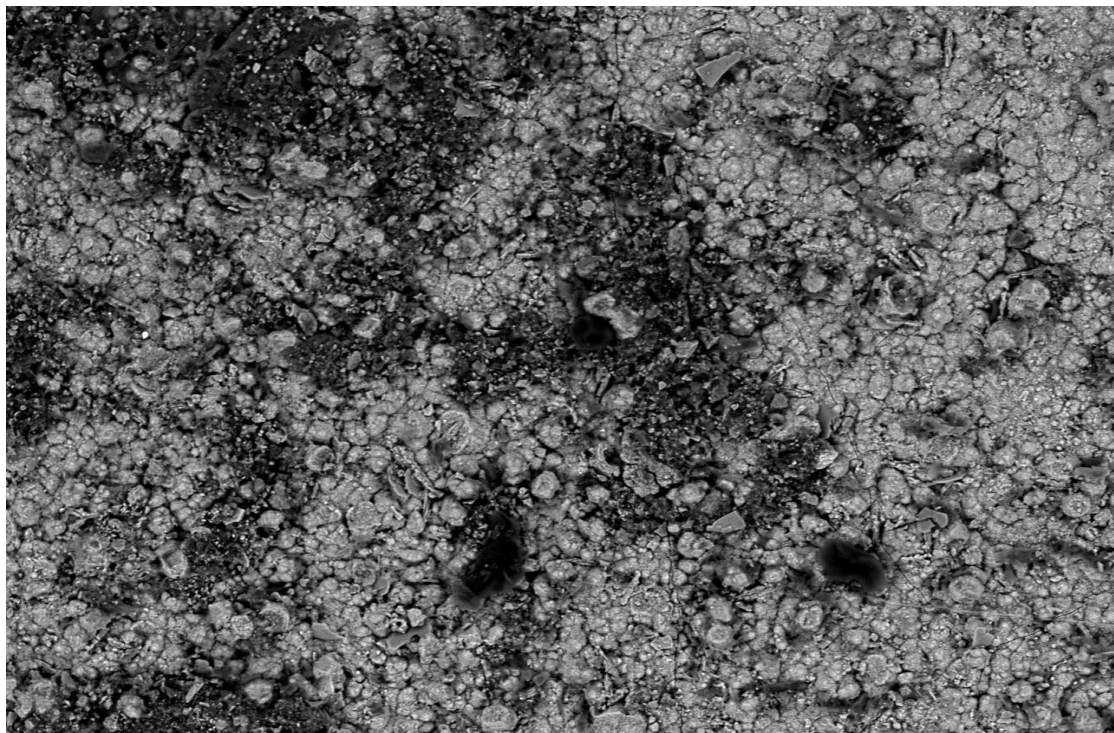
Figura 36: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de cobre después de 12 meses de exposición.



Cu0001 2010/12/02 14:52 D2.2 x100 1 mm

12 meses

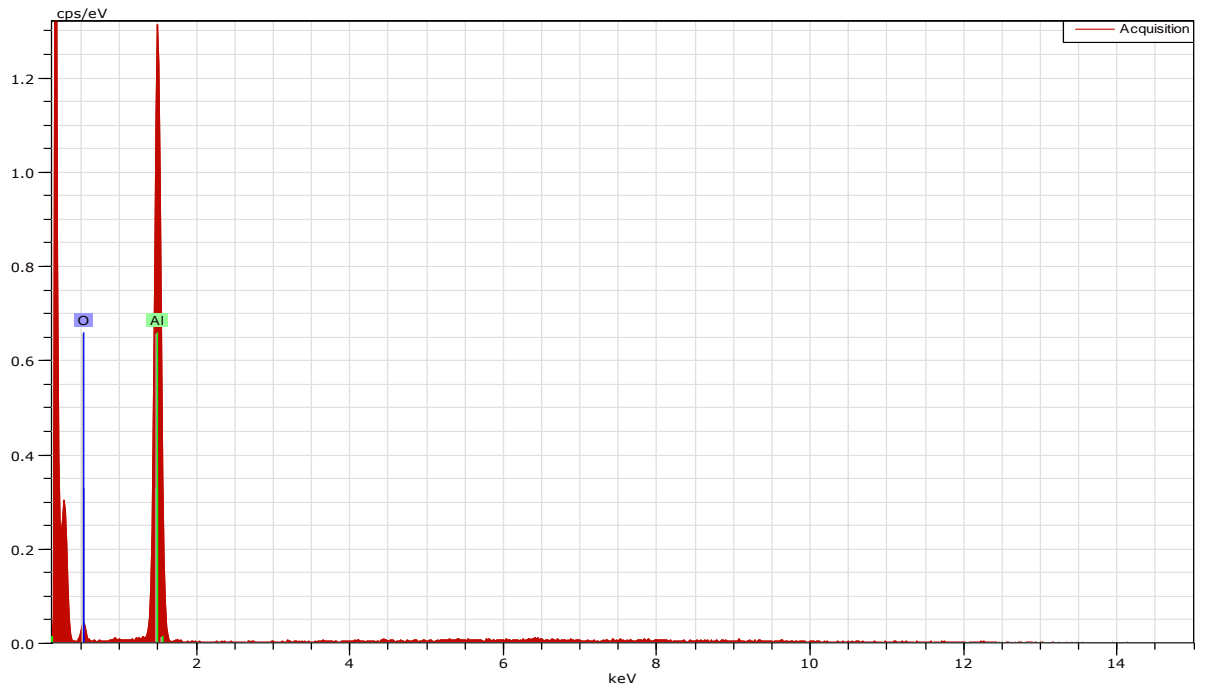
Foto 7, Cobre después de doce meses de exposición (100x)



Cu0002 2010/12/02 14:54 D2.3 x600 100 um

12 meses

Foto 8, Cobre después de doce meses de exposición (600x)



a.)

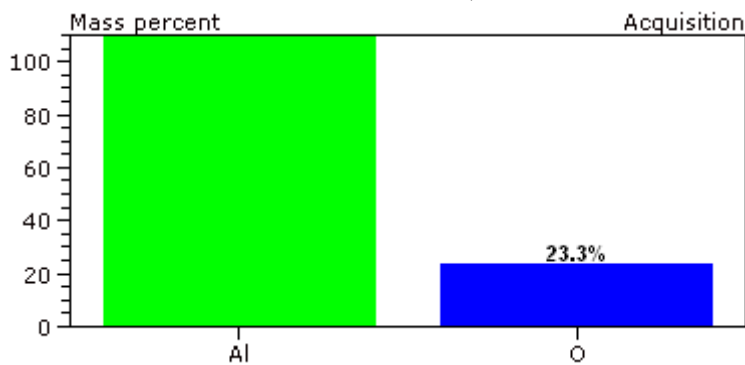
Spectrum: Acquisition

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.
			[wt. %]	[wt. %]	[at. %]

Aluminium	13	K-series	23124	186.16	88.88
				82.57	
Oxygen	8	K-series	606	23.30	11.12
				17.43	

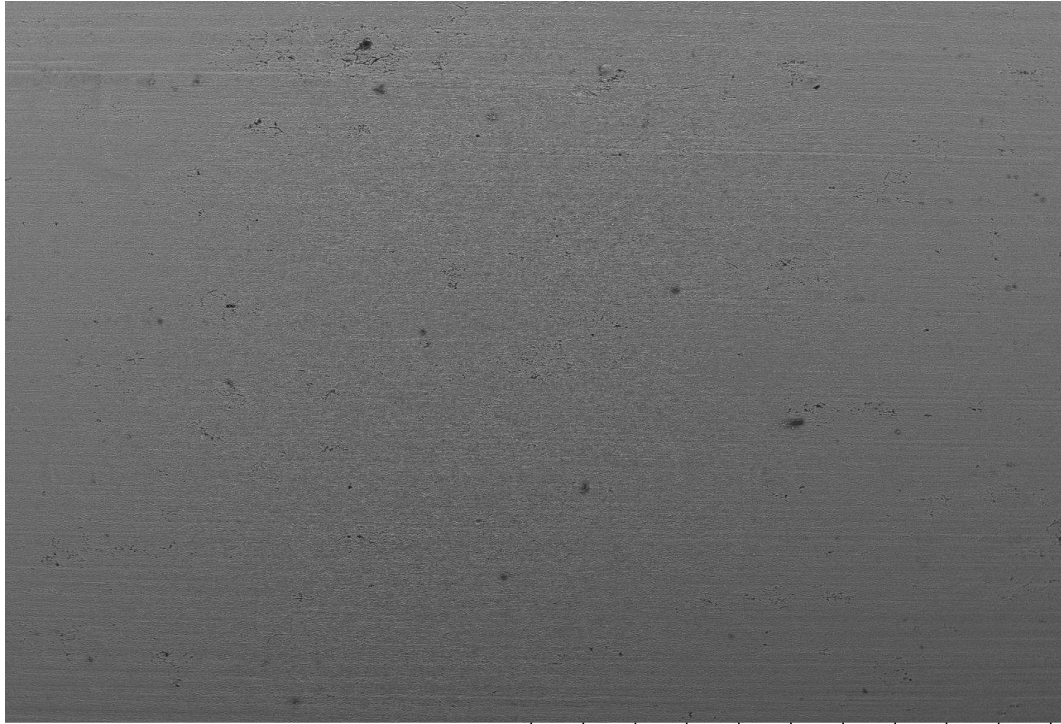
			Total:	209.45	100.00

b.)



c.)

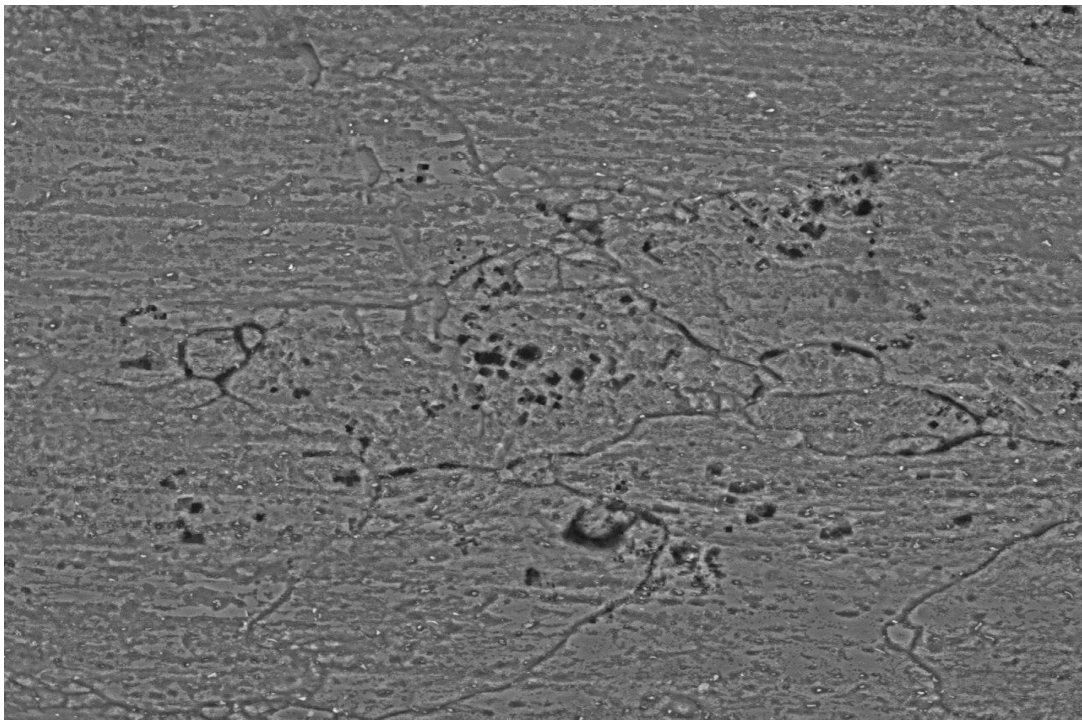
Figura 37: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Aluminio después de 1 mes de exposición.



AI0001 2010/10/13 11:22 D2.1 x100 1 mm

1 mes

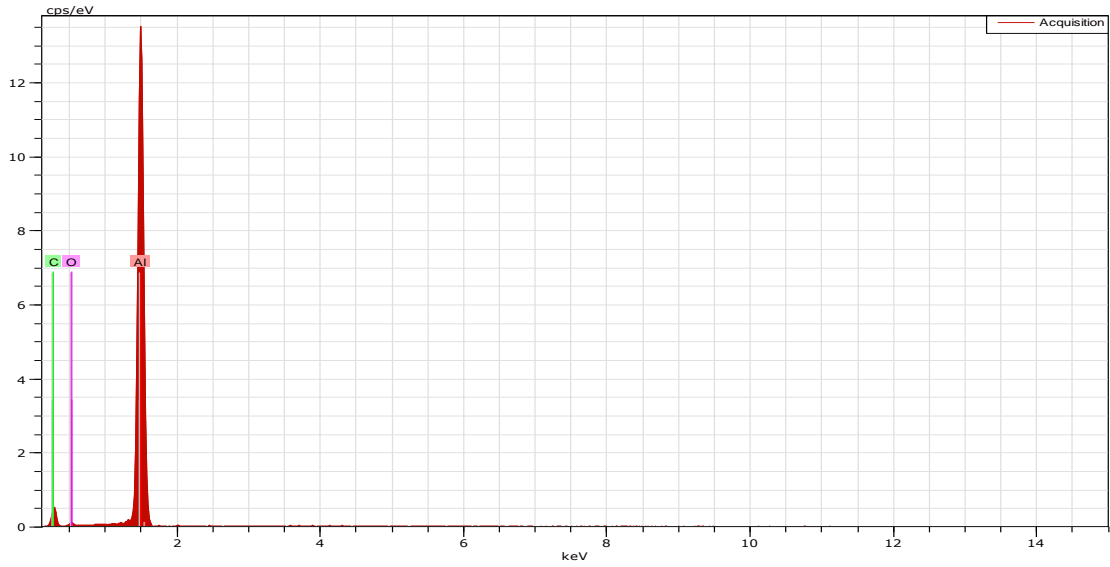
Foto 9, Aluminio después de un mes de exposición (100x)



AI0003 2010/10/13 11:27 D2.1 x1.0k 100 um

1 mes

Foto 10, Aluminio después de un mes de exposición (1000x)

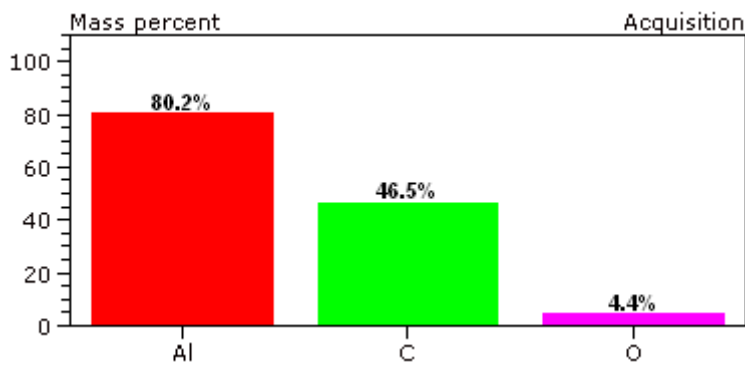


a.)

Spectrum: Acquisition

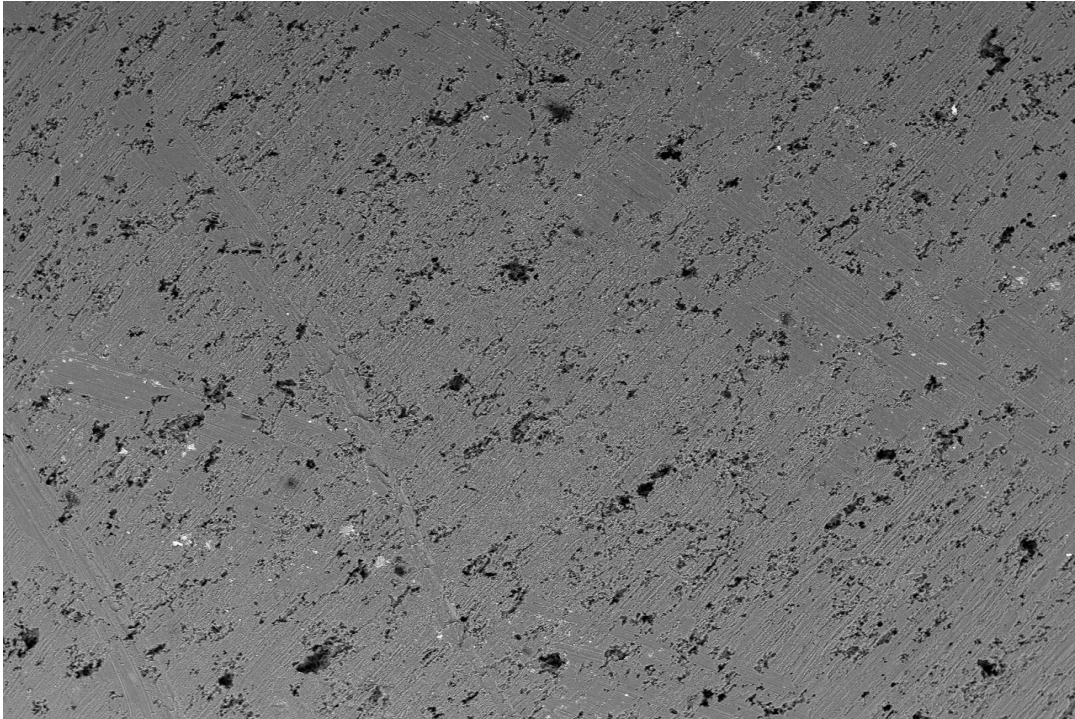
Element	AN	Series	Net unkn.	C norm.	Atom. C
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Aluminium	13	K-series	40137	80.19	41.77
Carbon	6	K-series	1369	46.49	54.40
Oxygen	8	K-series	315	4.35	3.82
Total:			131.04	100.00	100.00

b.)



c.)

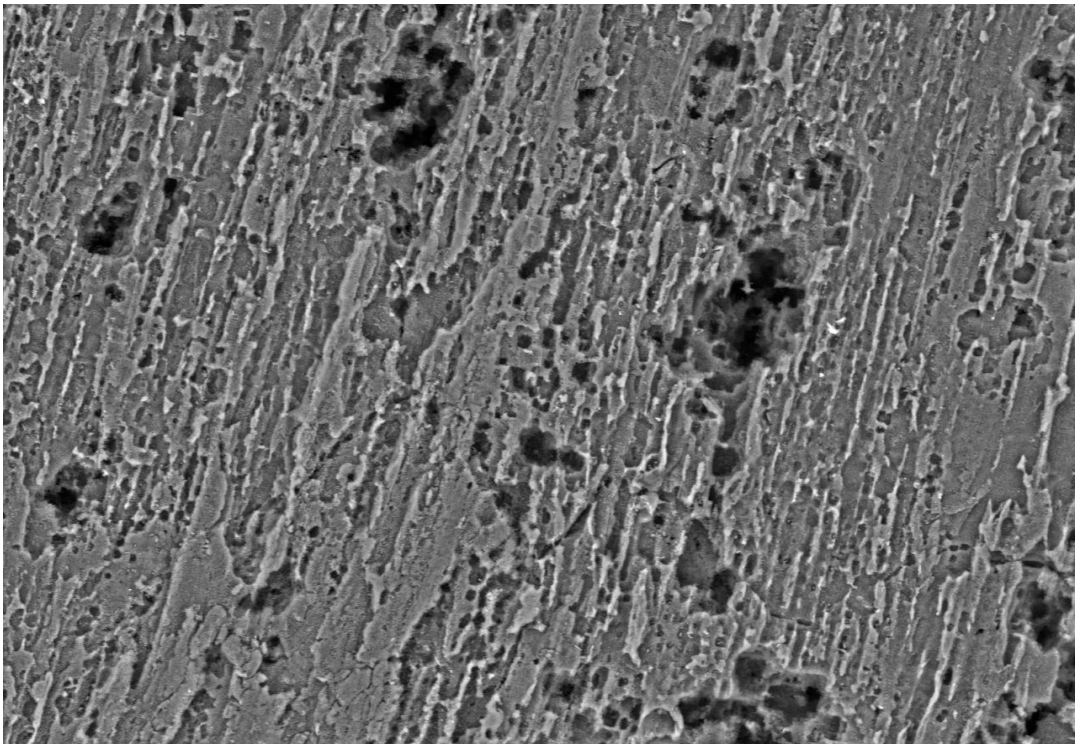
Figura 38 a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Aluminio después de 12 meses de exposición.



Al 0001 2010/12/01 11:46 D2.2 x100 1 mm

12 meses

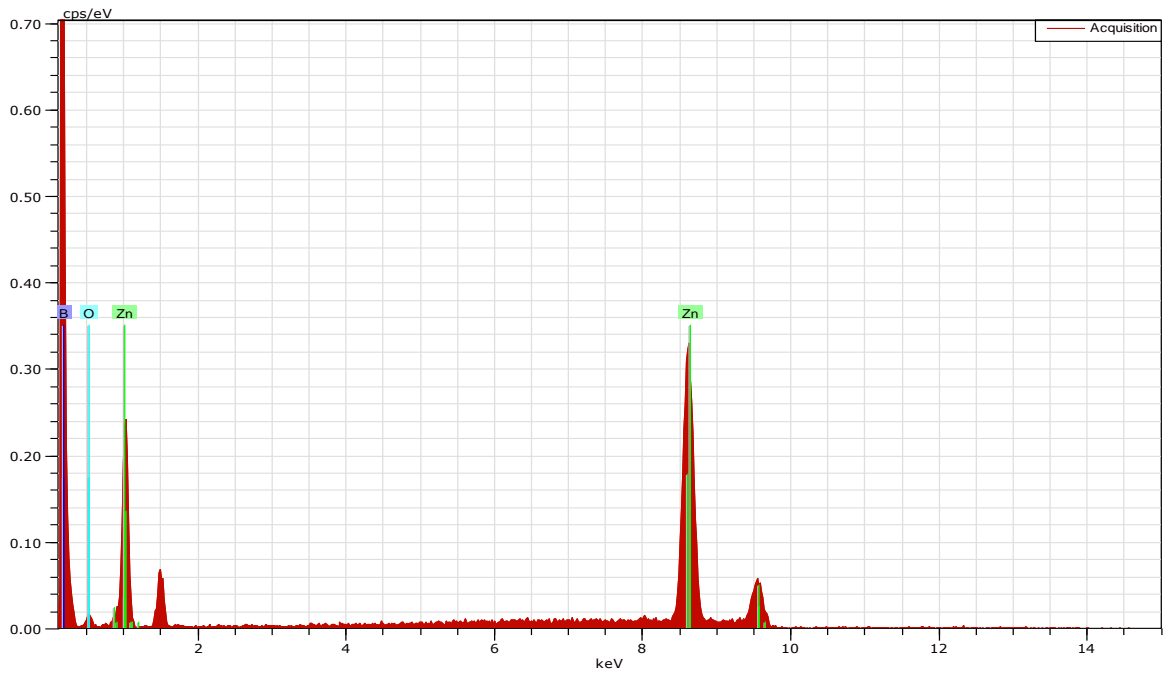
Foto 11, Aluminio después de doce meses de exposición (100x)



Al0004 2010/12/01 15:27 D2.1 x1.0k 100 um

12 meses

Foto12, Aluminio después de doce meses de exposición (1000x)

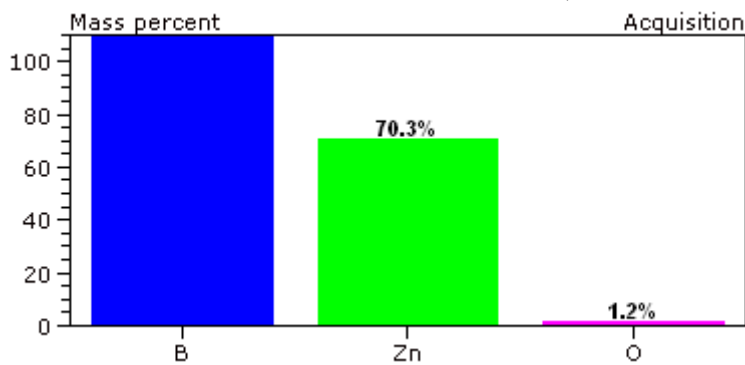


a.)

Spectrum: Acquisition

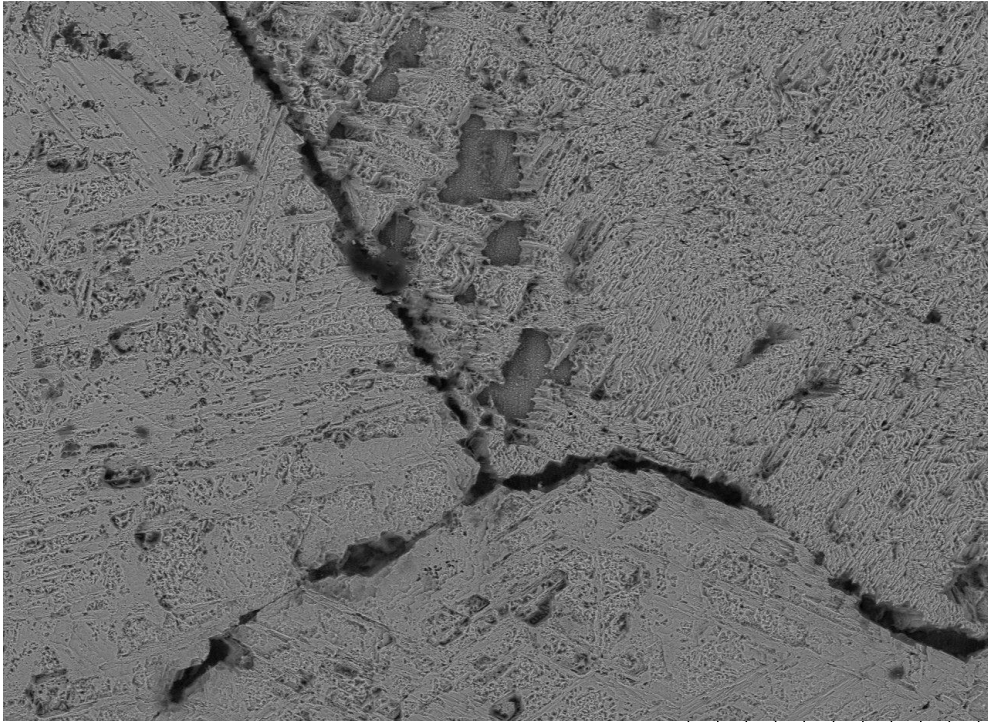
Element	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Boron	5	K-series	17261	195.46	94.02
Zinc	30	K-series	14436	70.32	5.59
Oxygen	8	K-series	695	1.18	0.38
Total:			266.95	100.00	100.00

b.)



c.)

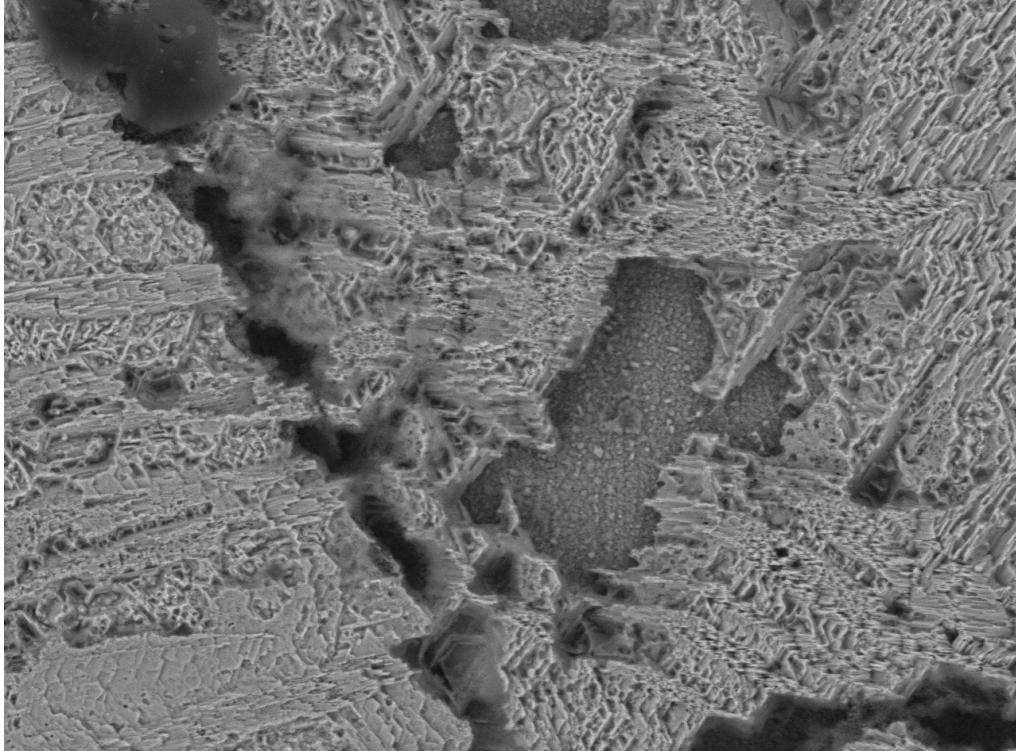
Figura 39: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Galvanizado después de 1 mes de exposición.



Galv0002 2010/10/13 12:03 D2.2 x600 100 um

1 mes

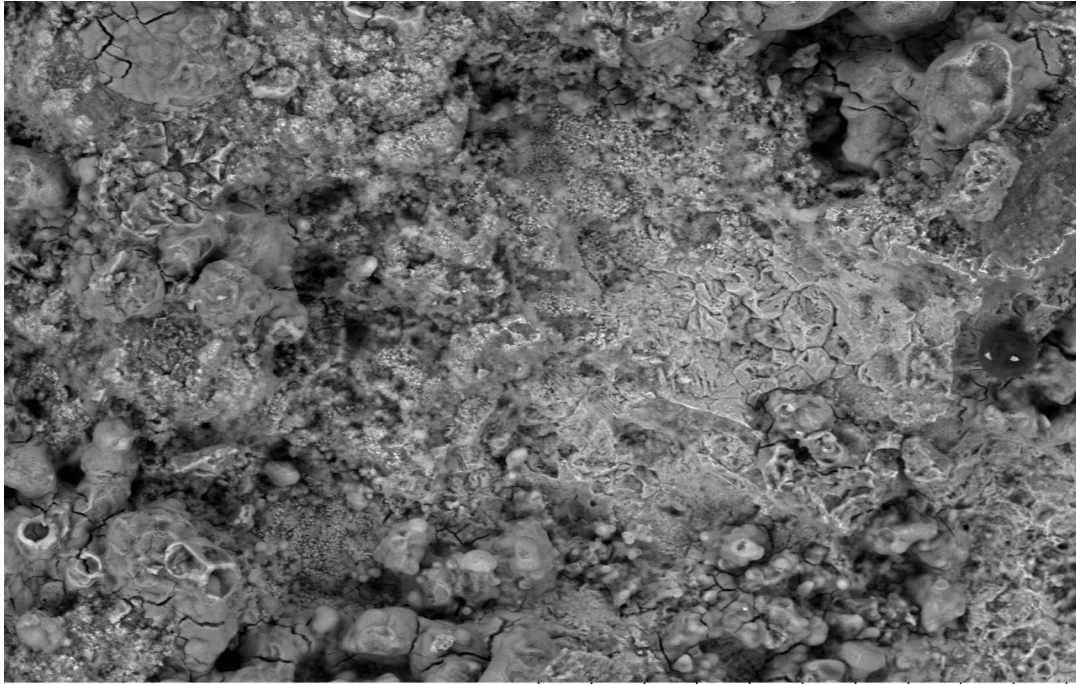
Foto 13, Acero galvanizado después de un mes de exposición (600x)



Galv0003 2010/10/13 12:05 D2.2 x2.0k 30 um

1 mes

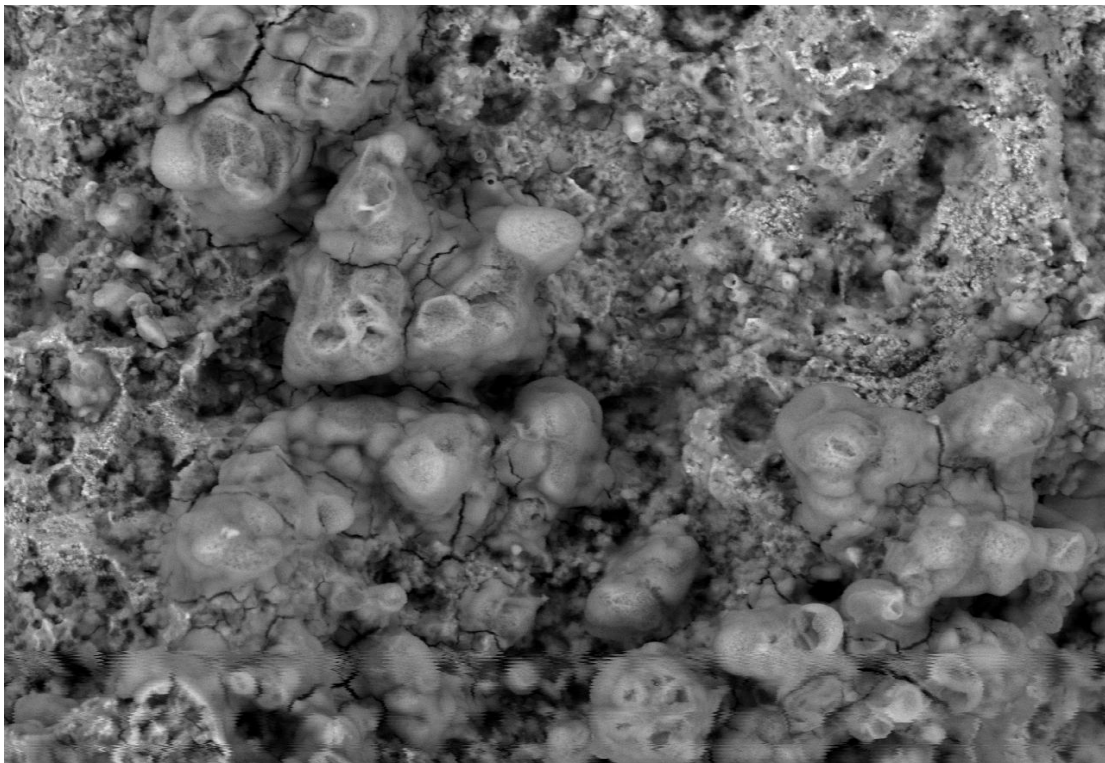
Foto 14, Acero galvanizado después de un mes de exposición (2000x)



Galv0004 2010/12/01 14:04 D2.1 x1.0k 100 um

12 meses

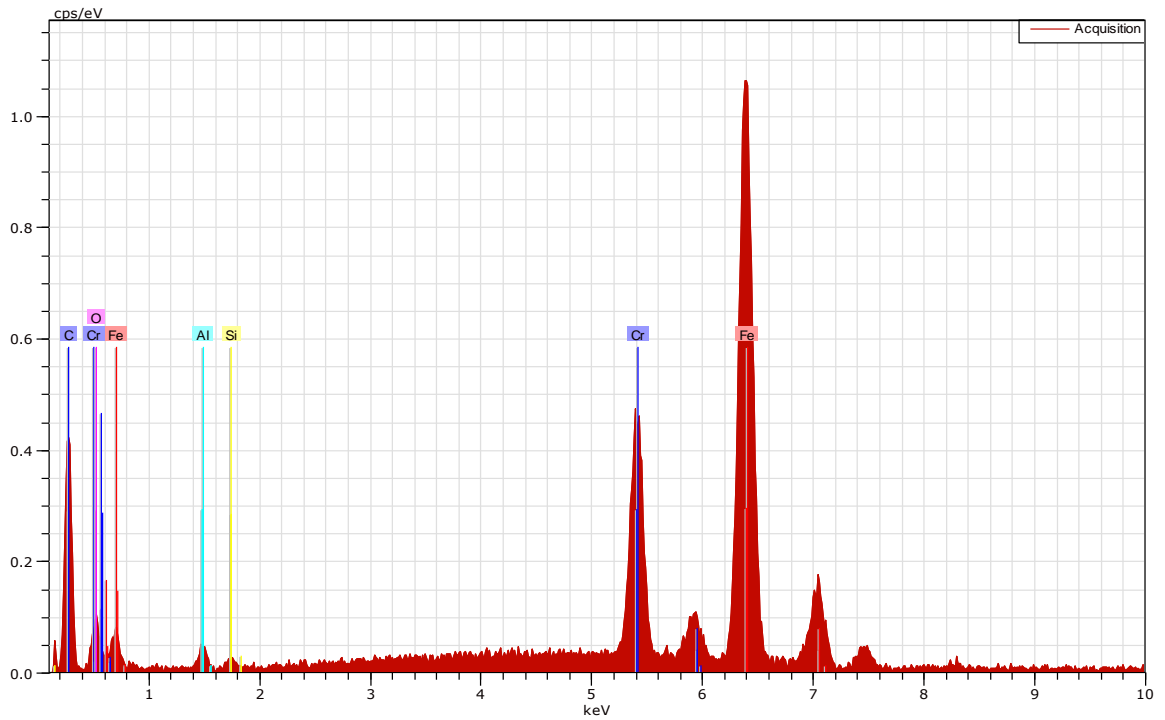
Foto 15, Acero galvanizado después de doce meses de exposición (1000x)



Galv0002 2010/12/01 12:01 D2.2 x2.0k 30 um

12 meses

Foto 16, Acero galvanizado después de doce meses de exposición (2000x)

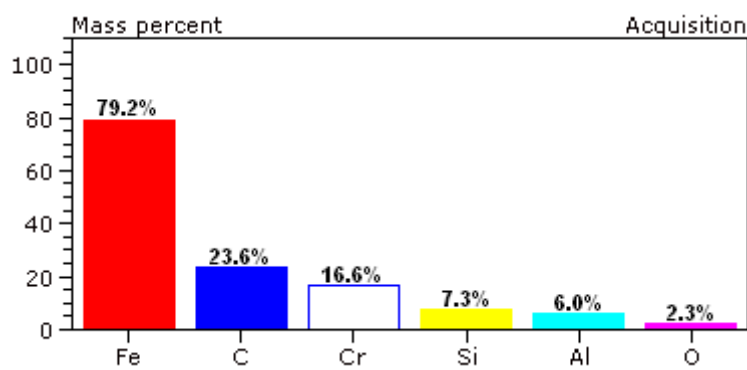


a.)

Spectrum: Acquisition

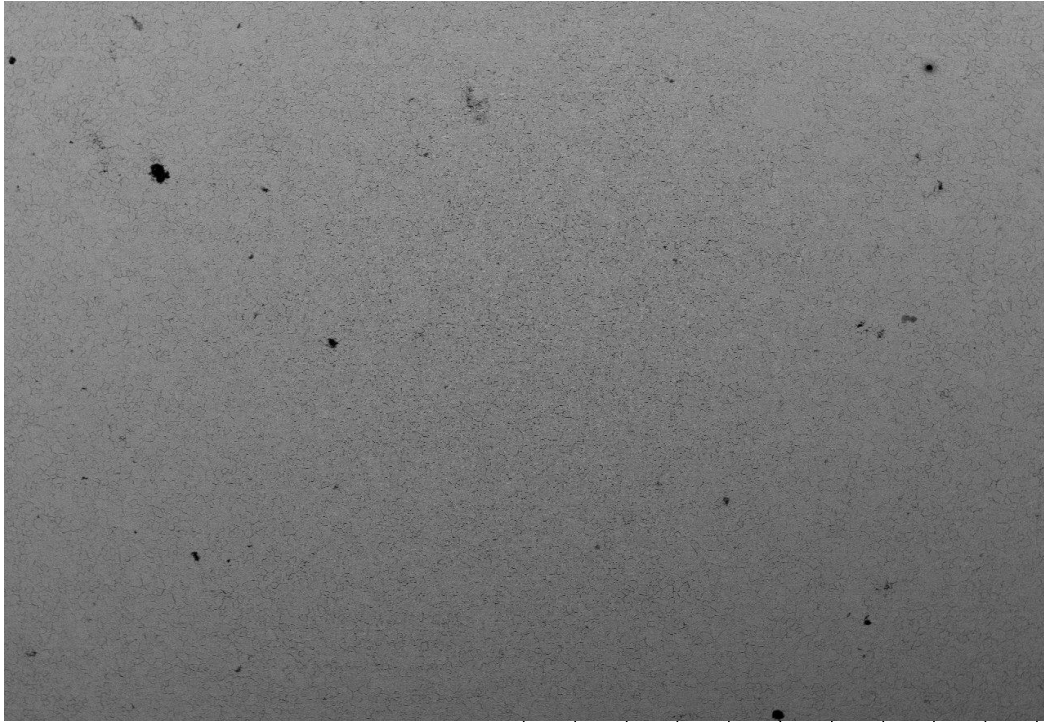
Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Iron	26	K-series	18369	79.19	58.70
Carbon	6	K-series	3202	23.57	17.47
Chromium	24	K-series	7871	16.61	12.31
Silicon	14	K-series	417	7.26	5.38
Aluminium	13	K-series	448	5.96	4.42
Oxygen	8	K-series	661	2.32	1.72
Total:			134.90	100.00	100.00

b.)



c.)

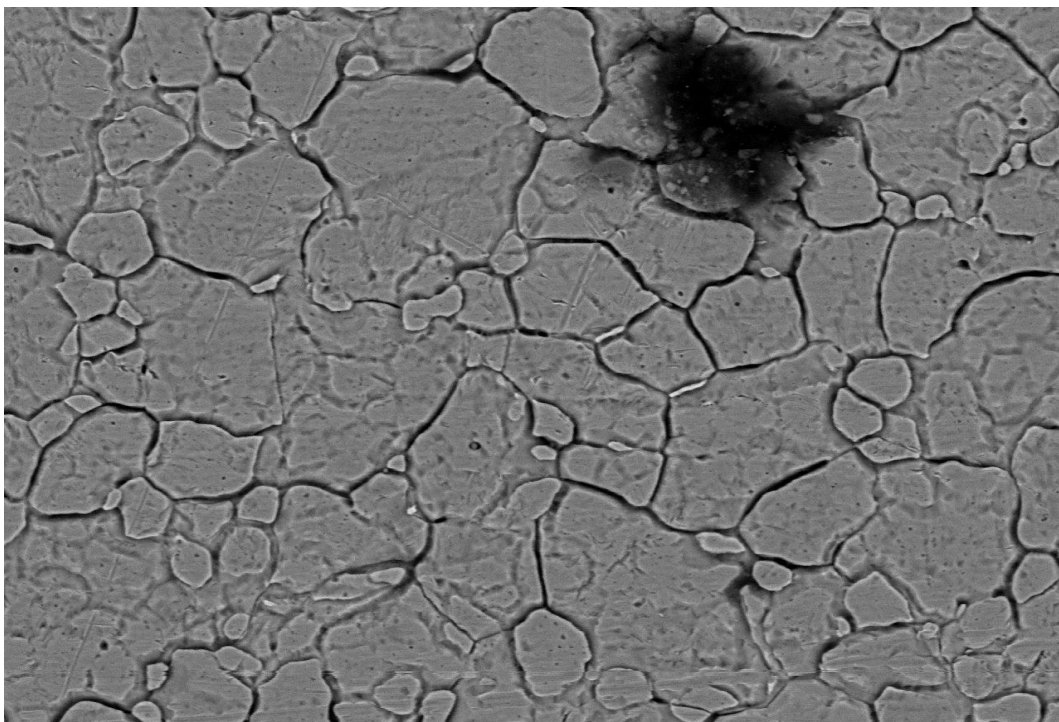
Figura 40: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Acero Inoxidable (304) después de 1 mes de exposición.



Inox0002 2010/10/11 15:28 D2.2 x100 1 mm

1 mes

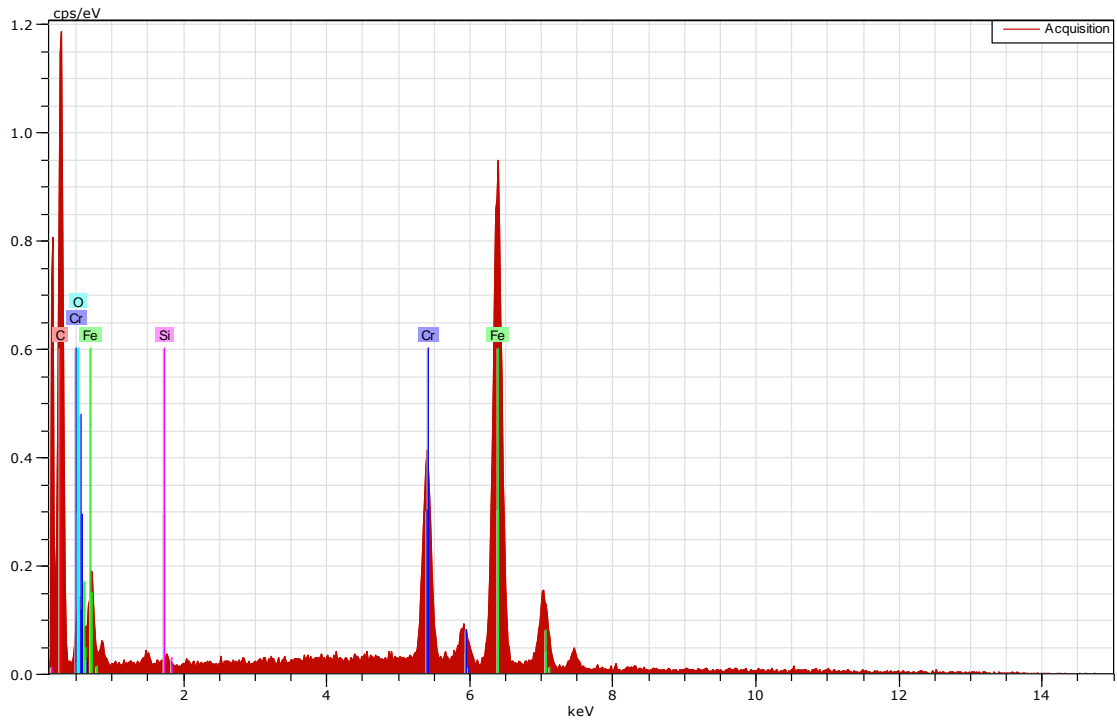
Foto 17, Acero inoxidable después de un mes de exposición (100x)



Inox0004 2010/10/11 15:32 D2.2 x2.0k 30 um

1 mes

Foto 18, Acero inoxidable después de un mes de exposición (2000x)

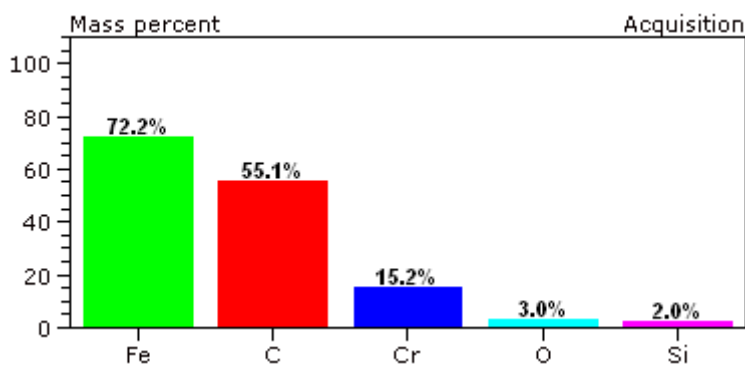


a.)

Spectrum: Acquisition

Element	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]
Iron	26	K-series	13583	72.22	20.12
Carbon	6	K-series	8323	55.12	71.38
Chromium	24	K-series	5798	15.16	4.54
Oxygen	8	K-series	575	2.95	2.87
Silicon	14	K-series	343	1.98	1.09
Total:			147.43	100.00	100.00

b.)



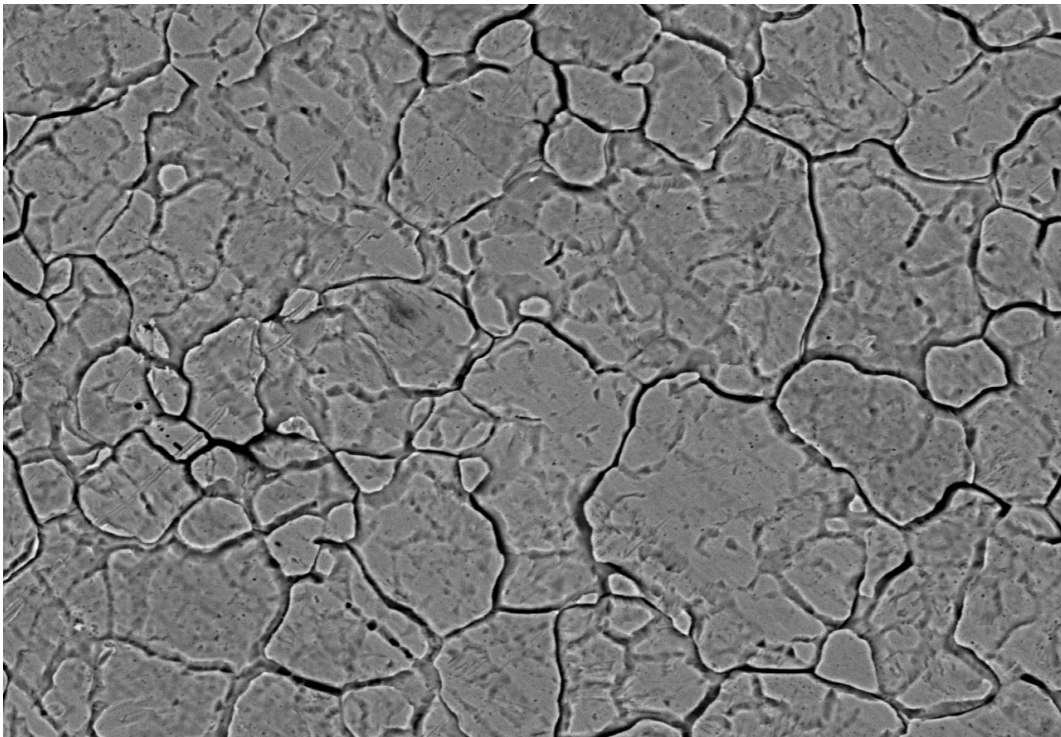
c.)

Figura 41: a, b, c: Resultados de EDX de la probeta de Acero Inoxidable (304) después de 12 meses de exposición.



Inox0001 2010/12/01 12:16 D2.1 x100 1 mm
12 meses

Foto 19, Acero inoxidable después de doce meses de exposición (100x)



Inox0005 2010/12/01 12:34 D2.1 x2.0k 30 um
12 meses

Foto 20, Acero inoxidable después de doce meses de exposición (2000x)

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados presentados en este informe, se puede concluir y recomendar lo siguiente:

- La zona alrededor del volcán Turrialba, por condiciones climáticas (TDH= 88.2%) es una zona de elevada corrosividad atmosférica (severa).
- Según clasificación por contaminantes, la atmosfera alrededor del Volcán, se considera como atmosfera especial, con corrosividad atmosférica mayor que C5.
- Existe una elevada contaminación por azufre debido a las emanaciones del volcán Turrialba. Afecta fuertemente a los materiales metálicos en especial al cobre y al hierro. En otros materiales su efecto es menor.
- Recubrimientos de pequeños espesores (zincado electrolítico) se deterioran muy fácilmente. Mientras que con recubrimientos de zinc de mayor espesor, como por método por inmersión en caliente, se tiene mejor protección.
- Se comprobó, que los mecanismos de corrosión en distintos materiales, sometidos en estudio, son diferentes.
- Las zonas de dobleces pronunciados y bordes, siempre son zonas críticas, donde aparece corrosión. Por esta razón el Factor del diseño es muy importante en la parte de la protección anticorrosiva.
- Debe de evitar, que el agua se empoce sobre los materiales metálicos y mantener las superficies limpias (ej. canoas).
- Cuando se generan pares galvánicos de los materiales con diferentes potenciales electroquímicos, el deterioro por corrosión se acelera.
- Se debe evitar el uso de materiales metálicos desnudos, incluyendo el aluminio y acero inoxidable, en caso de aluminio, deben utilizar los sistemas de protección como anodizado.
- En la zona de alrededor del Volcán, en construcción, deben de usar materiales alternativos como: madera, fibrocemento, cerámicas, recubrimientos asfálticos, etc.
- Se puede utilizar acero galvanizado, con un espesor grueso del Zn, cual además se debe proteger con pintura (sistema dúplex) y dar mantenimiento regularmente.
- Poner atención especial a la protección o pintado en los bordes y en zonas de dobles, remaches, tornillos, etc.
- Evitar contacto de diversos materiales para evitar formación de los pares galvánicos. Utilizar materiales aislantes. Y luego pintar.
- Sustituir el uso de alambre de púas, utilizar materiales como mecates, nylon, uso de maderas, cables con capas aislantes (material de reciclaje, utilizado en instalaciones eléctricos etc.)
- Proteger los artefactos electro-electrónicos del medio ambiente: no instalar en intemperie.

5. AGRADECIMIENTO.

De parte de todo el equipo del proyecto y Escuela Ciencias e Ingeniería de los Materiales les damos un agradecimiento Profundo para los siguientes colaboradores del Proyecto:

Al OVSIVCORI-UNA, en presentación del Dr. E. Duarte, por participar en la iniciativa del proyecto, ubicación del lugar de estudio y la preparación previa de una estación de corrosión atmosférica.

Al Centro de Corrosión del ICE, en representación de la Ing. Ericka Saborío por participar activamente en el proyecto: los análisis de contaminantes ,giras ets.

A los choferes de Unidad de Transporte, por ayuda en las giras del proyecto en condiciones de accesibilidad muy difíciles.

A Vicerrectoría de la Investigación y Extensión ,por apoyo logístico y financiero.

6. REFERENCIAS

- ⁱ Ocampo, M.; "Inversión térmica y contaminación", *Información Científica y Tecnológica* 8 (115) 19-21, 1986).
- ⁱⁱ Volcán Turrialba. Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica.<http://www.ovsicori.una.ac.cr/vulcanologia/volcanes/turrialba.htm>
- ⁱⁱⁱ ISO 8565; Metals and alloys. Atmospheric corrosion testing. General requirements for field test; 1987.
- ^{iv} Uller, L; Morcillo, M y otros.; Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica. PATINA.CYTED; 2002.
- ^v ISO TC 156 WG 4 – N378 – Working draft. Relation between ISO, IEC and ISA classification systems.
- ^{vii} Mariaca, Liboria y otros."Corrosividad atmosférica/ MICAT-MEXICO).Editorial Plaza y Valdes. S.A. Mexico, 1999